ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



176. BAND HEFT 4 MAI 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (A)

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 3, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Würzburg, Keesburgstraße 28.

Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoffdoppelbindungen in Kettenmolekülen in Lösung.

(7. Mitteilung über Reaktionsmechanismus[1]).

Von

Otto Schmidt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 3. 36.)

Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoffdoppelbindungen in Kettenmolekülen in Lösung wurde unter Variation der drei Faktoren: Kettenmolekül, Katalysator, Lösungsmittel ermittelt. Es wurden die Halbwertzeiten bestimmt für 25 verschiedene aliphatische und aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Carbonsäuren und Ester mit einer olefinischen Doppelbindung und gerader, sowie verzweigter Kette an den Kontakten Nickel, Platin, Kobalt in einer Reihe homologer Alkohole, *o*-Methylcyclohexanol und Cyclohexan, insbesondere in Methylalkohol. Die Geschwindigkeit des Hydrierungsprozesses ist durch die der Diffusion des Kettenmoleküls durch das Lösungsmittel in das Innere der Metallphase bedingt; die Formel für die Geschwindigkeitskonstante k entspricht, wenn man Störungen durch die Veränderungen des Kontaktes während der Reaktion durch Wahl eines reaktionsträgen Katalysators ausschliesst, der eines Diffusionsprozesses.

Alle Faktoren, die die Diffusion beeinflussen, spielen auch für die Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle: Zähigkeit des Lösungsmittels, Verhältnis von Porengrösse des Kontaktes zum Molvolumen des Kettenmoleküls, Sperrigkeit des Kettenmoleküls, hervorgerufen z. B. durch Verzweigung, Schwarmbildung und dadurch Erhöhung des Volumens im Falle einer Dissoziation (Carbonsäure in Methylalkohol), endlich das Verhältnis der Affinitäten von Kettenmolekül und Lösungsmittel zur Katalysatoroberfläche, das im wesentlichen durch das Verhältnis der Grössen der Verdampfungswärmen bestimmt wird. Ist die Verdampfungswärme des Lösungsmittels erheblich grösser als die des Kettenmoleküls, so wird die Hydrierung verlangsamt, da diese Moleküle von denen des Lösungsmittels am Katalysator verdrängt werden.

Der Hydrierungsprozess findet, wie in früheren Arbeiten ausgeführt, im Innern der Metallphase in den Mikroporen statt. Der Wasserstoff wird in den Kontakten der Eisen- und Platingruppe dadurch aktiviert, dass er in Protonen verwandelt wird. Da die Solvatationswärme von H^+ in Pt und Ni etwa 250 kcal beträgt, so ist eine Arbeit von rund 125 kcal erforderlich, um das Proton an die Oberfläche zu bringen, wo es nur halbseitig vom Solvens umgeben ist. Diese Arbeit kann unter mittleren Versuchsbedingungen nicht geleistet werden. Auch für atomaren Wasserstoff, der aus einem Proton entstehen kann, sind erhebliche Differenzen zwischen Absorptionswärme und Adsorptionswärme zu erwarten (etwa 30 kcal).

[1]) 6. Mitteilung. Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 209.

Die Hydrierung im Innern der Metallphase erscheint daher bei diesen Kontakten bevorzugt: sie findet in den Poren atomarer Dimensionen statt, in die die Kettenmoleküle von aussen eindringen, soweit dies aus räumlichen oder sonstigen Gründen möglich ist.

I. Allgemeine Übersicht.

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt[1]), dass bei der katalytischen Hydrierung mit Hilfe der typischen Hydrierungskontakte, also der Elemente der Eisen- und Platingruppe, die Aktivierung des Wasserstoffes in der metallischen Lösung erfolgt und zur Bildung positiver Wasserstoffionen führt; die Existenz der Protonen in dem mit Wasserstoff beladenen Palladium konnte Coehn[2]) durch Bestimmung der Wanderungsrichtung bei Anlegung einer Spannung nachweisen; ihre Bildung bei anderen Metallen dieser Gruppe machten meine Sorptionsmessungen wahrscheinlich[3]).

Auch die katalytische Hydrierung verläuft an diesen Metallen im Innern des Katalysators. Der Katalysator muss also Poren besitzen, die der zu hydrierenden Substanz den Eintritt ins Innere ermöglichen.

Ist die Katalysatoroberfläche vollkommen glatt und porenlos, wie bei den von Bredig und Allolio durch elektrische Zerstäubung erzeugten Überzügen von *Pd* und *Pt*[4]), so findet keine Hydrierung statt, trotzdem das Metall grosse Mengen Wasserstoff enthält.

Der Grund ist nicht, wie die genannten Autoren annehmen, in der zu grossen Wasserstoffkonzentration zu erblicken, sondern darin, dass das Äthylen in das Metall nicht eindringen kann. Erst wenn die Metalloberfläche durch Oxydation und nachherige Reduktion oder durch andere Mittel „aufgerauht", also porös geworden ist, findet Hydrierung statt. Es liegt der gleiche Fall vor wie beim Ammoniakkontakt; auch hier ist das Eisen inaktiv, wenn es eine glatte, porenlose Oberfläche bildet; wenn man aber einen Kontakt benutzt, der durch Reduktion eines stückigen, Aluminiumoxyd und Kali enthaltenden Eisenoxyds entsteht, dann findet die Hydrierung des Stickstoffes zu Ammoniak statt; dieser Kontakt enthält nach der Reduktion infolge der Herausnahme der Sauerstoffatome aus dem Gitter Mikroporen, auf deren Anwesenheit seine Wirksamkeit beruht.

---

[1]) Schmidt, O., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 133, 209. Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1098. [2]) Coehn, A. und Mitarbeiter, Z. Physik **62** (1930) 1; **71** (1931) 179; **83** (1933) 291. [3]) Schmidt, O., Z. physik. Chem. **118** (1925) 193; Chem. Rev. **12** (1933) 409. [4]) Bredig, O. und Allolio, R., Z. physik. Chem. **126** (1927) 41.

Der Hydrierungsvorgang ist also bei diesen Elementen davon abhängig, dass die Reaktionsteilnehmer in die Poren des Kontaktes, also ins Innere desselben eindringen; er findet somit nicht an der äusseren Oberfläche statt[1]).

Das Eindringen in die Poren ist ein Diffusionsvorgang. Er wird von den gleichen Bedingungen beherrscht wie der Sorptionsprozess bei porösen Körpern, den ich bei zahlreichen Substanzen, insbesondere beim Chabasit untersucht habe[2]). Es hatte sich hierbei gezeigt, dass die Sorption sehr stark verzögert wird, wenn das Verhältnis von Teilchendurchmesser und Porendurchmesser sich der Einheit nähert. Poröse Substanzen von dem Typus des entwässerten Chabsits, bei denen die Porendurchmesser kristallographisch festgelegt sind, wirken Gasmolekülen gegenüber wie eine Lochleere; hier hört von einem bestimmten Teilchendurchmesser an die Sorption völlig auf; bei anderen Stoffen, bei denen die Porendurchmesser variieren, wie bei vielen Kontakten, findet eine allmähliche Verringerung der Sorption mit wachsendem Teilchendurchmesser statt[2]).

Beeinflussungen der Sorption und damit auch der Diffusion durch die Porengrösse sind auch von anderer Seite vielfach beobachtet worden[3]); doch sind wohl in keinem Falle die Verhältnisse so scharf definiert wie bei der Sorption am entwässerten Chabasit. Unter den seinerzeit untersuchten Gasen befanden sich viele, deren Moleküle in erster Annäherung als Kugeln betrachtet werden konnten, indes auch eine Anzahl Moleküle mit kürzeren Ketten: Butadien, Butylen, Äthyläther; ihr Molvolumen lag jedoch oberhalb des für entwässerten Chabasit kritischen Wertes, so dass eine Sorption nicht stattfand. Es war daher in diesem Falle eine Prüfung des Einflusses der verschiedenen Gestaltung von Ketten nicht möglich.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die Verzweigung der Kette die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Grösse der Diffusionsgeschwindigkeit bedingt ist, verlangsamt. Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass die Hydrierung des betreffenden Moleküls oder zum mindestens seines zu hydrierenden Teiles in den Poren, also im Innern des Katalysators erfolgt.

---

[1]) Schmidt, O., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 133. [2]) Schmidt, O., Z. physik. Chem. **133** (1928) 278, 279, 280. [3]) Vgl. z. B. Höber, R. und Anselmino, K. J., Pflügers Arch. **220** 637. Callander, R., Kolloid-Beih. **19** (1923) 72; **20** (1924) 273 bis 287. Weech, A. A. und Michaelis, L., J. gen. Physiol. **12**, 55 bis 81. Höber, R., Physiol. Rev. **16** (1936) 52; J. Cell. Comp. Physiol. **7** (1936) 367.

Man wird fragen, warum es nötig ist, dass das Molekül ins Innere des Katalysators eindringt. Nun, der Grund ist leicht einzusehen, wenn die Protonen selbst, die in diesen Hydrierungskatalysatoren vorhanden sind, das hydrierende Agens im Sinne der Gleichung

$$C_2H_4^{2\bar{e}} + 2\,H^+ = C_2H_6$$

bilden. Denn, wie ich zeigen konnte[1]), beträgt die Solvatationswärme S_{H^+} in diesen Metallen etwa 250 kcal; somit ist die Arbeit, um H^+ an die äussere Oberfläche zu bringen, wo es nur halbseitig vom metallischen Solvens umgeben ist, ungefähr halb so gross, das ist etwa 125 kcal. Ein solcher Vorgang kann bei mittleren Temperaturen nicht stattfinden. Aber auch wenn wir uns vorstellen, dass ein Übergang von H^+ in H auf dem Wege zur Oberfläche eintritt, wird die Lösungswärme von H im Innern etwa doppelt so gross als an der Oberfläche, wo das H-Atom nur halbseitig vom Solvens umgeben ist; wenn wir annehmen, dass S_H hier die Grösse von etwa 60 kcal hat[2]), dann werden allein 30 kcal nötig sein, um das H-Atom an die Oberfläche zu befördern. Die Aktivierungswärme muss in einem solchen Falle viel grösser, die Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner sein, als wenn das zu hydrierende Molekül ins Innere eindringen kann.

Ich habe nun versucht, die Geschwindigkeit der **Diffusion von Kettenmolekülen**, die sich in Lösung nur in seltenen Fällen direkt exakt messen lässt, durch Messung der mit der Diffusion direkt gekoppelten Hydrierung zu bestimmen. Nach den obigen Ausführungen ist anzunehmen, dass für die Hydrierung die eigentliche Kombination der Reaktionsteilnehmer nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die Diffusion, wie wir dies von zahlreichen heterogenen Reaktionen her wissen. Es kommen nun folgende Arten von Diffusion in Frage: 1. Die Diffusion des Äthylenderivates und des Wasserstoffes durch das Lösungsmittel zum Katalysator hin, 2. die Diffusion des reagierenden Stoffes und des Wasserstoffes im Katalysator zu den aktiven Stellen, als welche wir die Räume atomarer Dimensionen im Innern des Kontaktes erkannt haben[3]) und endlich 3. die Rückdiffusion des Reaktionsproduktes aus dem Innern

---

[1]) Schmidt, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1101. Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 140; vgl. auch Frank, J., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1933**, 293. [2]) Dies lässt sich leicht mit Hilfe eines Kreisprozesses zeigen. [3]) Schmidt, O., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 139.

des Kontaktes ins Lösungsmittel. Da sich bei der Hydrierung namentlich von Verbindungen höheren Molekulargewichtes Molekulargewicht und Molvolumen nur unwesentlich ändert, so kann man die Diffusionsgeschwindigkeit bei den Prozessen 2 und 3 in erster Annäherung gleich setzen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes der Prozesse 1 und 2 kann man, da sie sehr gross[1]) im Vergleich zu der des Äthylenderivates ist, vernachlässigen.

Die Grösse der Verdampfungswärme λ des zu hydrierenden Teilchens bedingt noch eine Komplikation. Dieses muss, damit der Diffusionsvorgang 2 eintreten kann, zuerst am Katalysator sorbiert werden; nun ist aber die sorbierte Menge c bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen gegeben durch die Gleichung[2]):

$$\log c = a\sqrt{\lambda} + b.$$

Die sorbierte Menge ist also um so kleiner, je kleiner die Verdampfungswärme ist. In homologen Reihen, in denen die Verdampfungswärmen wenigstens im Anfange der Reihe proportional dem Molekulargewicht steigen, werden also die niedrigen Glieder am wenigsten sorbiert, und wenn die Reaktion in einem Lösungsmittel vor sich geht, dessen Verdampfungswärme grösser ist als die des Äthylenderivates, dann werden die Moleküle des Äthylenderivates von denen des Lösungsmittels am Katalysator weitgehend verdrängt werden.

Man hat also bei Vergleichsversuchen darauf zu achten, dass die Verdampfungswärme der miteinander zu vergleichenden Äthylenderivate im richtigen Verhältnis zu denen des Lösungsmittels stehen und im gleichen Bereich untereinander liegen. Ist der Unterschied in den Verdampfungswärmen der Äthylenderivate gross, dann erscheinen die höhermolekularen zu ungunsten der niedrigmolekularen bevorzugt, und die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten können nur angenähert als ein Mass der Geschwindigkeit der Prozesse 2 und 3 betrachtet werden (Tabelle 3 Nr. 6 und 14, *Co*).

Man wird ferner erwarten können, dass die Poren in den Kontakten aus verschiedenen Metallen verschieden sind und dass daher sich unter Umständen Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Metalle gegenüber dem gleichen Äthylenderivat finden. Dies ist in der Tat der Fall (vgl. Abschnitt IV).

---

[1]) Vgl. Hückel, W., Katalyse mit kolloiden Metallen. 1927, S. 61.
[2]) Schmidt, O., Z. physik. Chem. **133** (1928) 266.

Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Äthylenderivaten in Lösung ist schon früher von VAVON[1]) und LEBEDEV[2]) und ihren Mitarbeitern bestimmt worden. Beide benutzen Platinmohr als Hydrierungskatalysator, das von den hier verwandten Hydrierungskatalysatoren *Ni*, *Pt*, *Co* am labilsten ist. LEBEDEV misst ausserdem nicht dx/dt, sondern dv/dt und misst damit, wie gezeigt werden wird, in erster Linie die Änderung der Reaktivität des Kontaktes während des Versuches, die gerade bei Platin sehr beträchtlich ist. Endlich schwanken bei den LEBEDEVschen Messungen Molkonzentration der ungesättigten Verbindung und Konzentration des Katalysators in weiten Grenzen, so dass keine vergleichbaren Bedingungen vorliegen.

Immerhin stimmt die von beiden Forschern erhaltene Regel mit den vorliegenden Ergebnissen überein: Die Hydrierungsgeschwindigkeit wird um so kleiner gefunden, je mehr Wasserstoffatome im Äthylen durch Gruppen ersetzt sind.

Beide Forscher bedienten sich zum Messen der Reaktionsgeschwindigkeit einer Vergleichsmethode, indem ein Gemisch zweier Äthylenkörper mit einer ungenügenden Menge Wasserstoff hydriert und die Verteilung des Wasserstoffes auf die beiden Verbindungen ermittelt wurde; es zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Gruppierungen

$$\underset{\text{A}}{H_2C=CHR} \qquad \underset{\text{B}}{R'HC=CHR} \qquad \underset{\text{C}}{R'R''C=CHR} \qquad \underset{\text{D}}{R'R''C=CR'''R}$$

(R, R', R'', R''' können gleich oder verschieden sein)

von A über B und C nach D abnimmt. Dies entspricht den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Im Sinne unserer obigen Ausführungen bedeutet dies, dass die Vergrösserung des Querschnittes der Kette durch Substitution die Diffusion erschwert, ein Resultat, das durchaus in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der Sorption steht.

Die Länge und Art der Substituenten ist, wie sich bei der vorliegenden Untersuchung gezeigt hat, nur dann von geringfügigem Einfluss, wenn die Doppelbindung endständig ist. Das erweckt den

---

[1]) VAVON, G. und HUSSON, A., C. R. Acad. Sci. Paris **176** (1923) 989. VAVON, G. und KLEINER, S., C. R. Acad. Sci. Paris **177** (1924) 401. Vgl. auch DETRIC, J., Bl. Soc. chim. France **38** (1923) 1623. [2]) LEBEDEV, S. V. und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **127** (1925) 417; **130** (1928) 823, 2190; **131** (1929) 220, 321, 1930.

Eindruck, dass es für das Zustandekommen der Hydrierungsreaktion nur nötig ist, dass der die Doppelbindung tragende Teil des Moleküls in die Poren gelangt.

Aus den obigen Mitteilungen geht hervor, dass das Lösungsmittel einen wichtigen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Das Arbeiten im gleichen Lösungsmittel unter den gleichen Bedingungen gestattet, diesen Einfluss zu eliminieren und Vergleichswerte für die verschiedenen Äthylenkörper und Kontakte zu erhalten.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit von Reaktionen, die sich in ihm abspielen, ist schon oft untersucht worden.

Es wurde bisher im wesentlichen die Beeinflussung homogener Reaktionen geprüft. So studierten BERTHELOT und PÉAN DE ST. GILLES[1]) die Esterbildung aus Äthylalkohol und Essigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln, MENSCHUTKIN die Esterbildung und die Bildung quaternärer Ammoniumsalze aus tertiärem Amin und Halogenalkyl[2]); die letzteren Arbeiten wurden von H.G. GRIMM, H. RUF und H. WOLFF bei einer grossen Zahl von Lösungsmitteln weitergeführt[3]).

Für die Reaktionsergebnisse wurden die verschiedensten Eigenschaften: Löslichkeit und Solvatisierungstendenz[4]) Dipolmoment, Viscosität[5]) und Dielektrizitätskonstante[6]) verantwortlich gemacht.

Bei den hier untersuchten heterogenen Reaktionen spielen offenbar alle die Eigenschaften des Lösungsmittels eine wichtige Rolle, die die Diffusion von Wasserstoff und Olefin zum Katalysator erleichtern bzw. erschweren; dies ist vor allem die innere Reibung, wie sich zeigen wird; auch die Grösse der Verdampfungswärme, die Höhe der Dielektrizitätskonstante bei dissoziierbaren Substraten sind von erheblichem Einfluss, wie in der Inhaltsangabe und in diesem Abschnitt bereits kurz ausgeführt wurde (vgl. auch Abschnitt VI).

II. Die Untersuchungsmethoden.

Die verwandten Substanzen waren durch fraktionierte Destillation sorgfältig gereinigt worden. Zur Feststellung der Reinheit der verwandten Ester wurde die

[1]) BERTHELOT, D. und DE ST. GILLES, P., Recherches sur affinités 1862.
[2]) MENSCHUTKIN, N., Z. physik. Chem. **1** (1887) 611; **6** (1890) 41; **34** (1900) 157.
[3]) GRIMM, H. G., RUF, H. und WOLFF, H., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 301.
[4]) VAN 'T HOFF, J. H., Vorlesungen über theor. und physik. Chemie. 1898, S. 210. HENRI, V., C. R. Acad. Sci. Paris **174** (1922) 812. KLINGSTEDT, C. R. Acad. Sci. Paris **176** (1923) 1142.
[5]) Vgl. hierzu und zu Fussnoten 2 bis 6 auch RUF, H., Diss. Würzburg 1931.
[6]) MENSCHUTKIN, N., Z. physik. Chem. **34** (1900) 157.

Verseifungs- und Säurezahl nach KÖTTSTORFER bestimmt[1]); sie waren durchweg 98 bis 100% ig, wie die Tabelle 1 zeigt. Dass sie keine merkbaren Mengen Kontaktgifte enthielten, ergibt sich aus dem Verlauf des Anfangsstückes der Hydrierungskurven; man findet in der Regel kaum eine Verzögerung des Einsatzes der Reaktion: die meisten Kurven steigen vom Nullpunkt an anfangs nahezu geradlinig.

Tabelle 1. Reinheitsgrad der angewandten Ester.

Nr.	Ester	K_p in Grad C	mm	Proz. Ester, Bestimmung 1	2	Proz. Säure, Bestimmung 1	2
	a) Doppelbindung im Rest der Monocarbonsäure.						
1	Acrylsäuremethylester . . .	83	760	100	100·5	0·42	0·41
2	Crotonsäuremethylester . .	120	760	98·8	100	0·03	0
3	Crotonsäureäthylester . . .	44	20	99·3	98	0·5	0·8
4	Crotonsäurebutylester . . .	79	22	98·0	97·3	0	0
5	Crotonsäureisoamylester . .	88—90	21	99·7	99·7	0	0
6	Crotonsäureoctylester . . .	126—129.	12	95·5	95·5	0	0
7	Crotonsäuredecylester . . .	128—130	1	100·0	99·8	0·0	0·0
8	Undecylensäuremethylester	136—139	22	99·2	98·0	0·5	0·5
9	Ölsäureäthylester	160—170	1	100·2	102·2	1·4	1·4
10	Elaidinsäureäthylester . . .	225—226	22	97·5	98·5	3·5	3·5
11	Zimtsäureäthylester	148—152	25	101·9	101·4	0·4	0·4
	b) Doppelbindung im Alkoholrest der Monocarbonsäure.						
12	Buttersäureallylester	45—46·5	19	99·3	100·2	0·8	0·8
13	Stearinsäureallylester	238	22	98·6	98·3	1·87	1·8
14	Ölsäureallylester	230—235	21	100·0	99·2	0·0	0·48
15	Oleylacetat	215—225	20	99·8	99·5	0·9	0·9
	c) Ester ungesättigter Dicarbonsäuren.						
16	Maleinsäureäthylester	107—110	20	98·4	98·7	0	0
17	Fumarsäureäthylester	102—103	15	100	101·0	0	0

Geprüft wurden aliphatische oder aliphatisch-aromatische Substanzen: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Ester.

Bei den geprüften Estern lagen die Doppelbindungen einmal im Säure-, das andere Mal im Alkoholrest; die letzteren zeigen viele Anomalien, so dass eine einwandfreie Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für die einfache Hydrierungsreaktion nicht möglich ist. Dies gilt insbesondere für die Allylester; die niedrigmolekularen Allylester, wie Allylacetat, Allylbutyrat, werden bei der Hydrierung mit Kobalt teilweise gespalten in freie Säure und Kohlenwasserstoff. So enthielt das bei der Hydrierung von Buttersäureallylester in der Schüttelente vorhandene

[1]) KÖTTSTORFER, J. siehe GRÜN, A., Fette und Wachse S. 145 (1925).

Gasgemisch 13% Propan, als die Hydrierung zum Stillstand kam. Die hier beobachtete Neigung zur Spaltung an der 3·4-Stelle des Allylalkoholrestes

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH_2}\ \underset{4}{O}COR$$

entspricht der Beobachtung von v. BRAUN[1]), der fand, dass die $C-O$-Bindung im Allylalkohol schwach ist. Wie aus dem Verlauf der Kurven, Fig. 2, ersichtlich ist, fallen die Endwerte für verbrauchten Wasserstoff bei Buttersäureallylester zu hoch aus, weil bei der Spaltung mehr als 2 H-Atome verbraucht werden.

Manche der ungesättigten Verbindungen wie die Vinylverbindungen polymerisieren leicht und verstopfen dann die Poren des Kontaktes. Man kann Hydrierung nur bei den reaktionsträgen, höhermolekularen Verbindungen feststellen. Aber auch dann biegt die Kurve nach raschem Anstieg sofort in den horizontalen Teil

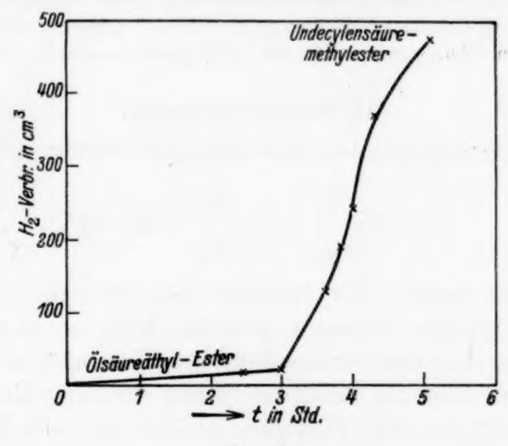


Fig. 1.

ein. Man kann solche Verstopfungen leicht nachweisen, wenn man zu der zu hydrierenden Substanz eine Probe einer sehr leicht hydrierbaren Verbindung wie Allylalkohol, Undecylensäureester usw. zufügt; findet bei dieser Zufügung ebenfalls keine oder nur schwache Wasserstoffaufnahme statt, so ist der Kontakt unwirksam geworden, und dies wurde auch in den obengenannten Fällen gefunden.

Anders liegen die Verhältnisse z. B. beim Ölsäureester. Dieser wird mit Co sehr langsam hydriert, aber die Kurve zeigt an keiner Stelle nennenswerte Unstetigkeiten; fügt man hier im Verlauf der Hydrierung Undecylensäureester zu, so erhält man sofort das normale Bild der Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit dieses Esters (Fig. 1).

Die Hydrierungen wurden alle in Lösung in einer Schüttelente aus Quarz von 250 cm³ Inhalt in bekannter Weise ausgeführt. Die Ente trug wie die Bürette für Wasserstoff einen Mantel, durch den ständig Wasser von 20·0° C zirkulierte. Die Ente machte 150 Auf- und Niederbewegungen von konstanter Amplitude pro

[1]) v. BRAUN, J., Liebigs Ann. Chem. **436** (1924) 299.

Minute. Als Sperrflüssigkeit für Wasserstoff in der Bürette wurde das betreffende Lösungsmittel verwandt.

Hydriert wurden ausser den nicht in die folgenden Tabellen 3 und 4 aufgenommenen Vinylverbindungen und Allylester 25 Olefine; Olefinalkohole, Säuren und Ester: Trimethyläthylen; Styrol; Stilben; Allylalkohol; Oleylalkohol; Acrylsäure; Acrylsäuremethylester; Crotonsäure; Crotonsäure-äthyl-, -*n*-butyl-, -*i*-amyl-, -octyl-, -decyl-, -octodecylester; Undecylensäuremethylester; Nonylsäureäthylester; Ölsäure; Ölsäureäthylester; Elaidinsäureäthylester; Zimtsäure; Zimtsäureäthylester; Fumarsäure; Maleinsäure und deren Äthylester.

Als Lösungsmittel wurden verwandt: im wesentlichen Methylalkohol, daneben die homologen Alkohole: Äthyl-, Propyl-, *n*-Butyl-, tertiär Butyl-, Gärungs-Amylalkohol, *o*-Methylcyclohexanol und Cyclohexan.

An Katalysatoren wurden verwandt: Nickel, Platin, Kobalt.

Für jeden Hydrierungsversuch wurden 100 cm³ Lösungsmittel und $^1/_{56}$ Mol des betreffenden Olefins verwandt; die Katalysatormenge ist jeweils besonders angegeben.

III. Reaktionsordnung.

Die Hydrierung einer Kohlenstoffdoppelbindung verläuft nach der Gleichung

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>CH-CH<\!\!\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}.$$

Da die Konzentration des Wasserstoffes bei den hier benutzten Versuchsbedingungen konstant gehalten wird, so ändert sich auf der linken Seite nur eine einzige Konzentration, und man sollte demnach erwarten, dass der Reaktionsverlauf der einer Reaktion erster Ordnung ist und die Geschwindigkeit gegeben ist durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x).$$

Dieser Reaktionsverlauf wurde jedoch häufig nicht beobachtet.

Schwab und Rudolph[1]) fanden, dass die Hydrierung des Zimtsäureäthylesters nach der nullten Ordnung verläuft:

$$k = (1/t)\,x.$$

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderer Seite gemacht[2]). Indes wird häufig eine Reaktion nullter Ordnung vorgetäuscht, wenn die Aktivität des Katalysators im Laufe der Reaktion zunimmt, wie dies z. B. Adickes und Schäfer für die Umwandlung von Ameisensäureester durch festes Natriumäthylat in ätherischer Suspension fanden[3]).

[1]) Schwab, G.-M. und Rudolph, L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 427.
[2]) Eggert, J., Lehrbuch der physikalischen Chemie. 1929, 449. [3]) Adickes, F. und Schäfer, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 950.

Eine anfängliche Steigerung der Reaktionsfähigkeit des Kontaktes ist bei Hydrierungsreaktionen häufig beobachtet worden. Sie kann die konvexe Krümmung der logarithmischen Kurve der Reaktion 1. Ordnung gerade kompensieren (vgl. Fig. 2, Ölsäureäthylester); sie kann aber auch darüber hinausgehen und zur Bildung anfangs konkaver Kurven führen (Fig. 1 und 2: Undecylensäuremethylester, Zimtsäureäthylester), so dass S-förmige Kurven zustande

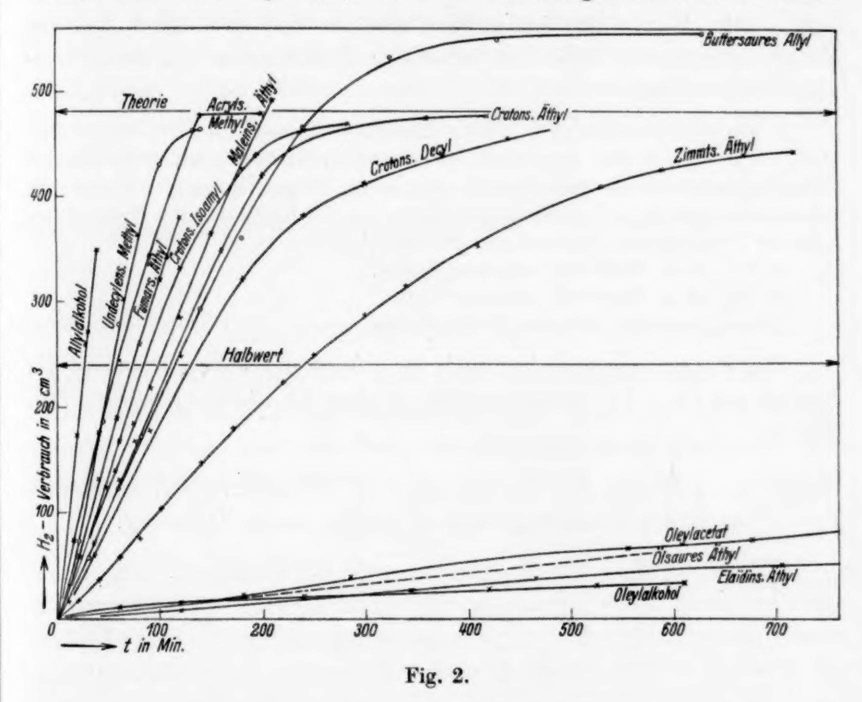


Fig. 2.

kommen. Besonders der Platinkontakt gibt häufig S-förmige Kurven. Dies ist schon öfters beobachtet worden[1]).

Man kann diese Abweichungen weitgehend vermeiden, wenn man, statt mit den variablen, hochaktiven, gewöhnlichen Nickelkatalysatoren zu arbeiten, sich reaktionsträge, mikrokristalline Nickelpulver verschafft, wie man sie aus Nickelcarbonat höchster Reinheit durch Reduktion mit Wasserstoff erhält. Wie ich früher gezeigt habe[2]), ist ein solcher mikrokristalliner Nickelkontakt durch

[1]) Vgl. Hückel, W., Katalyse mit kolloidalen Metallen. 1927, S. 62ff.

[2]) Schmidt, O., Z. physik. Chem. (A) **113** (1925) 237, Tabelle 9, 150.

kleine Oberflächenentwicklung und sehr geringe Aktivität ausgezeichnet. Mit Hilfe dieses Katalysators erhält man k-Werte, die durchaus denen entsprechen, die die Theorie für die Geschwindigkeit von Reaktionen erster Ordnung verlangt[1]).

Die Tabelle 2 zeigt die Konstanz der so errechneten k-Werte bei der katalytischen Hydrierung von Zimtsäureäthylester mit zwei verschiedenen reaktionsträgen Nickelkatalysatoren in der Schüttelente. Die Werte streuen etwas, weil es fast unmöglich ist, bei dieser heterogenen Reaktion konstante Verhältnisse im Reaktionsraum zu erzielen.

Versuchsbedingungen: 4·948 g Zimtsäureäthylester (Mol. = 176·1) Katalysator je $^1/_2$ g Nickel, hergestellt aus reinstem Nickelcarbonat, gewonnen aus Dimethylglyoximnickel durch Lösen mit reinster Salpetersäure und Fällen mit reinstem Ammoniak und Kohlensäure; hierzu vor der Reduktion des Nickelcarbonats zur Erhöhung der äusserst geringen Aktivität:

α) 1% *Ca* in Form von reinstem $CaCo_3$.

β) 1% *Ca* in Form von reinstem *CaO*.

Lösungsmittel: Reinster Methylalkohol.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist infolge der hohen Reinheit des Nickels um etwa 1·6 Zehnerpotenzen kleiner als die des gewöhnlichen Nickels.

Tabelle 2. k-Werte der Hydrierung von Zimtsäureester, berechnet nach der Gleichung einer Reaktion erster Ordnung.

α)			β)		
t in Min.	x	$k \cdot 10^6$	t in Min.	x	$k \cdot 10^6$
70	21	7·6	75	12	3·7
160	56	8·5	150	22	3·5
260	79	7·6	255	43	4·0
305	103	8·5	375	63	4·1
525	157	7·8	555	81	3·6
750	226	8·4	630	112	4·5
1260	321	7·9	725	125	4·4
1630	386	7·9	1218	178	3·9
2520	508	8·2	1410	207	4·0

Die Änderung des Geschwindigkeitsausdruckes wird meist auf die verschiedene Stärke der Belegung der Oberfläche zurückgeführt:

[1]) Schuster, C. (Z. Elektrochem. 38 (1932) 614) hat gezeigt, dass unter ganz besonderen Bedingungen (der Katalysator in einer grossen Menge Kohle eingebettet) die Äthylenhydrierung nach der nullten Ordnung verläuft; die Butylenhydrierung ist jedoch auch dann erster Ordnung. Diese Verhältnisse sind jedoch von den obigen sehr verschieden.

bei schwacher Adsorption Reaktion erster, bei starker nullter Ordnung[1]). Da hier häufig der gleiche Kontakt unter den gleichen Versuchsbedingungen bald logarithmische, bald gerade, bald S-förmige Kurven liefert, so kann diese Erklärung hier nicht zutreffen. Es handelt sich offensichtlich um Aktivitätsänderungen während des Hydrierungsprozesses, die nur dann ausbleiben, wenn man es, wie im Falle des Kontaktes aus sehr reinem Nickelcarbonat mit relativ stabilen, reaktionsträgen Katalysatoren zu tun hat.

Es ist also nicht richtig, „dass fast alle Hydrierungen in Lösung Reaktionen nullter Ordnung sind"[2]). Sie sind vielmehr erster Ordnung, und die nullte Ordnung ist nur durch die Erhöhung der Aktivität des Kontaktes vorgetäuscht.

Es ist bekanntlich nicht nötig, dass, wenn die Geschwindigkeit einer Reaktion durch die Gleichung dargestellt wird

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x) \tag{1}$$

bzw. durch

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

dann eine monomolekulare chemische Reaktion vorliegt. Es kann auch lediglich die Diffusionsgeschwindigkeit gemessen worden sein; dies ist offenbar hier der Fall. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot O}{d \cdot v}(a - x), \tag{3}$$

wo O die Oberfläche der Grenzschicht, D der Diffusionskoeffizient, d die Dicke der Grenzschicht, die passiert werden muss, ehe das Molekül in die metallische Lösung gelangt, v das Reaktionsvolumen, a die Anfangskonzentration des gelösten Stoffes und x die nach der Zeit t umgesetzte Menge ist.

Da der Wert des Bruches $D \cdot O / d \cdot v$ für einen bestimmten Vorgang den Wert einer Konstanten hat, so ergibt sich bekanntlich, dass die Gleichung der Diffusionsgeschwindigkeit mit der der Geschwindigkeit einer monomolekularen Gleichung übereinstimmt.

Die Diffusionsgeschwindigkeit braucht nun während des Verlaufes der katalytischen Hydrierung auch bei konstanten äusseren Reaktionsbedingungen (T, p, Schüttelgeschwindigkeit) durchaus nicht

[1]) Schwab, G.-M., Die Katalyse. S. 155ff. (1931). [2]) Schwab, G.-M., Die Katalyse. S. 157. (1931). Schwab, G.-M. und Rudolph, L., Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 427.

konstant zu bleiben. Wir wissen, dass sich die Katalysatoroberfläche während des Verlaufes des Prozesses ändert. Sie wird häufig aufgelockert, vergrössert, wie man dies z. B. deutlich bei der mikroskopischen Betrachtung der Platindrahtnetze von der Ammoniakverbrennung sieht[1]). Dies bedeutet Erhöhung von O, also Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit; auch D kann dabei zunehmen, wenn die Porengrösse steigt; dies vergrössert ebenfalls den Wert von dx/dt. Auch Verringerung der Oberfläche durch Sinterung, Verstopfung der Poren, kann eintreten, dann nimmt dx/dt ab.

Es ergibt sich nun für die vergleichenden Messungen die Frage, was man als Mass der Hydrierungsgeschwindigkeit betrachten soll, da diese nicht durch eine einzige Formel festgelegt werden kann. Es wurde hierzu die Halbwertszeit benutzt.

Sowohl eine monomolekulare Reaktion wie ein Diffusionsvorgang liefern eine Reaktion 1. Ordnung, eine Konzentrationsabnahme des gelösten Stoffes proportional dem Betrag seiner Konzentration. In unserem Falle sollte eigentlich eine bimolekulare Reaktion vorliegen, da ja zwei Molekülarten, Wasserstoff und Olefin, an der Reaktion beteiligt sind. Doch verlaufen vielfach bimolekulare Reaktionen wie monomolekulare[2]).

Die Frage, ob die Geschwindigkeit einer Reaktion oder die einer Diffusion gemessen wird, lässt sich nur aus den Reaktionsverhältnissen entscheiden, da der Temperatureinfluss bei chemischen Reaktionen zwar häufig, aber noch lange nicht immer grösser ist als bei Diffusionsvorgängen[3])[4]).

Es kann indes keinem Zweifel unterliegen, dass die Diffusion auch hier geschwindigkeitsbestimmend ist, da der eigentliche Hydrierungsprozess, der eine Reaktion des ionisierten, vielleicht auch des atomaren Wasserstoffs darstellt, nach allen Erfahrungen sehr rasch verläuft und alle Faktoren, die die Diffusionsgeschwindigkeit verringern, auch k verkleinern.

---

[1]) Rideal, E. K. und Taylor, H. S., Catalysis in theory and practice. 1919, S. 97. [2]) Bez. der Definitionen siehe Patat, F., Z. Elektrochem. **42** (1936) 85. [3]) Trautz, M., Lehrb. der Chemie (1924) III, S. 69—70. [4]) Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit scheiterte in manchen Fällen daran, dass die in Abschnitt II angegebenen Störungen bei erhöhter Temperatur in verstärktem Masse einsetzten (Verstopfungen der Poren durch Polymerisation u. dgl.). So lieferte der Acrylsäuremethylester bei der Hydrierung bei 40° an Kobalt eine 23mal grössere Halbwertzeit als bei 20°!

IV. Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen im gleichen Lösungsmittel mit verschiedenen Kettenmolekülen.

In der Tabelle 3 sind nun die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen aller Versuche in Methylalkohol bei 20·0° C angegeben. Man sieht, dass die Höhe des Molekulargewichtes in homologen Reihen bei den einfach substituierten Äthylenderivaten ohne erkennbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Acrylsäureester und Undecylensäureester werden praktisch gleich rasch hydriert, mag man nun *Ni*, *Pt* oder *Co* nehmen. Dagegen ist bei den zweifach symmetrisch substituierten Derivaten der Unterschied zum Teil bedeutend. So werden Crotonsäureäthylester und Ölsäureäthylester sehr verschieden rasch hydriert: durch *Pt* gleich schnell, während bei Nickel und Kobalt die Verschiebung im gleichen Sinne erfolgt: der Ölsäureester wird sehr viel langsamer hydriert als der Crotonsäureester; während bei *Pt* die verschiedene Kettenlänge und verschiedene Stellung der Doppelbindung keinen Einfluss ausübt, ist dies bei *Ni* und besonders *Co* in ganz gewaltigem Masse der Fall: die Halbwertzeit ist bei *Co* für den Ölsäureäthylester fast 30mal grösser als für den entsprechenden Crotonsäureester.

Auch der Eintritt der Phenylgruppe ins Molekül äussert sich bei den verschiedenen Kontakten verschieden: Zimtsäureäthylester wird von Nickel sehr rasch, fast so rasch wie Crotonsäureäthylester, von *Co* merklich langsamer, von *Pt* 20mal langsamer hydriert. Dies Verhalten weist auf eine verschiedene Gestaltung der Poren bei den verschiedenen Metallen hin.

A. Nickel als Katalysator.

Der mikrokristalline Nickelkontakt, der aus Nickelcarbonat höchster Reinheit (aus Dimethylglyoximnickel) erhalten wird, liefert zwar bei den Versuchen sehr konstante *k*-Werte, ist aber so reaktionsträge, dass er in Serienversuchen, bei denen auch Substanzen mit sehr hohen Halbwertzeiten hydriert werden müssen, nicht zu verwenden ist.

Die folgenden Versuche wurden mit einem schon früher benutzten Nickelcarbonat 134 ausgeführt, das 50·1% *Ni*, 0·013% *CoO*, 0·23% *CuO*, 0·17% *PbO*, 1·6% Al_2O_3, 0·84% Fe_2O_3, 0·19% Na_2O, 0·12% *CaO* enthielt. Resultate auf Fig. 2 und Tabelle 3. Angewandt wurden die in Abschnitt II angegebenen allgemeinen Versuchsbedingungen. Die Versuche wurden mehrfach ausgeführt. Die Ergebnisse sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Tabelle 3. Hydrierungsgeschwindigkeiten bei den Kontakten *Ni, Pt, Co.*
Lösungsmittel: Methylalkohol, Konzentration 0·0177 Mol/100 cm³, $\lambda_{CH_3OH} = 9300$, Katalysatormenge: 1 g *Ni, Co*; ½ g *Pt*. Die Werte von λ sind nach der TROUTONschen Regel berechnet: $\lambda/T_0 = 22$.

Nr.	Äthylenderivat	Formel	Mol-gew.	Lage der Doppel-bindung	Sdp. °C 760 mm	λ	Halbwertzeit in Minuten		
							Ni	*Pt*	*Co*
1	Trimethyläthylen (β-Isoamylen)	$(CH_3)_2C=CH(CH_3)$	70	2·3	36	6600	135	190	etwa 6000
2	Styrol	$C_6H_5CH:CH_2$	104	1·2	145	9200	7·1	15	
3	Stilben	$C_6H_5CH:CHC_6H_5$	180	5·6	307	15000	340		„ 12000
4	Allylalkohol	$CH_2=CHCH_2OH$	58	1·2	97	8140	6·4		
5	Acrylsäure	$CH_2=CH\cdot COOH$	72	1·2	141	9110	8·0		25
6	Acrylsäuremethylester	$CH_2=CHCOOCH_3$	86	1·2	85	7880	5·5	9·0	60
7	Crotonsäure	$CH_3CH=CHCOOH$	86	2·3	180	9970	11·2		
8	Crotonsäureäthylester	$CH_3CH=CHCO_2C_2H_5$	114	2·3	etwa 144	9170	5·0	31·6	110
9	Crotonsäure-*n*-butylester	$CH_3CH=CHCO_2C_4H_9$	142	2·3	„ 175	9860	9·0		
10	Crotonsäure-*i*-amylester	$CH_3CH=CHCO_2C_5H_{11}$	156	2·3	„ 190	10190	12·4	185	105
11	Crotonsäureoctylester	$CH_3CH=CHCO_2C_8H_{17}$	198	2·3	„ 225	11000			
12	Crotonsäuredecylester	$CH_3CH=CHCO_2C_{10}H_{21}$	226	2·3	„ 280	12200	11·2		122
13	Crotonsäureoctodecylester	$CH_3CH=CHCO_2C_{18}H_{37}$	338	2·3	„ 126/12 mm		60·5 [1]		
14	Undecylensäuremethylester	$CH_2=CH(CH_2)_8COOCH_3$	198	1·2	„ 230	11000	7·3	11·4	52
15	Ölsäure	$C_{17}H_{33}CO_2H$	282	8·9	„ 340	13500	360		etwa 14000
16	Ölsäureäthylester	$C_{17}H_{33}CO_2C_2H_5$	310	8·9	„ 320	13100	185	29	„ 3500
17	Elaidinsäureäthylester	$C_{17}H_{33}CO_2C_2H_5$	310	8·9	„ 320	13100			„ 3500
18	Zimtsäure	$C_6H_5CH=CHCOOH$	148	2·3	300	12600	17·8		
19	Zimtsäureäthylester	$C_6H_5CH=CHCO_2C_2H_5$	176	2·3	„ 230	11070	7·5	307	240
20	Fumarsäure	$C_4H_4O_4$ trans	116	2·3		etwa 11200	17·0		
21	Maleinsäure	$C_4H_4O_4$ cis	116	2·3		„ 11200	6·9		
22	Fumarsäureäthylester	$C_8H_{12}O_4$	172	2·3	etwa 200	10400	7·4		74
23	Maleinsäureäthylester	$C_8H_{12}O_4$	172	2·3	„ 200	10400	4·6		93

[1] In Stunden, *Ni*-Katalysator aus Dimethylglyoximnickel, sehr reaktionsträge.

B. Platin.

Darstellung des Kontaktes noch Löw[1]). Allgemeine Versuchsbedingungen. Resultate in Fig. 2 und Tabelle 3. Die Versuche wurden meist mehrfach ausgeführt. Die Ergebnisse waren innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

C. Kobalt.

Darstellung des Kontaktes aus Kobaltcarbonat techn. Merck. Allgemeine Versuchsbedingungen.

Während die Resultate mit den Nickel- und Platinkontakten im allgemeinen leicht reproduzierbar waren, war dies bei dem Kobaltkontakt vielfach nicht der Fall. Die Geschwindigkeitswerte schwanken häufig um ± 20 bis 30%, manchmal um viel mehr, auch bei sorgfältigstem Arbeiten; von wesentlichem Einfluss auf das Resultat ist neben genügend schnellem, jedoch nicht zu schnellem Schütteln, die Reinheit der Ente, des Lösungsmittels und der Substanz. Annähernd konstante Resultate wurden nur in sorgfältig gereinigten Quarzenten erhalten; auch peinlichste Reinigung des Lösungsmittels ist nötig. Man verfährt nach einem Vorschlag von SCHWAB am besten so, dass man die zu benutzende Ente mit dem betreffenden Lösungsmittel (100 bis 200 cm³) und 4 bis 5 g Katalysator 8 bis 10 Stunden im Wasserstoffstrom schüttelt, das Lösungsmittel in ein „aseptisches" Gefäss bringt, dekantiert und das gereinigte Lösungsmittel zu einem Hydrierungsversuch verwendet. Nach dieser Methode wurden insbesondere die k-Werte der sehr empfind-

Tabelle 4. Halbwertzeiten und k-Werte bei der Hydrierung von ungesättigten Estern und Alkoholen mit Kobalt.

1. Ungesättigte Alkohole und Ester mit einer $C{=}C$-Bindung.

Doppelbindung im Säurerest des Esters.

Nr.	Alkohol bzw. Ester	Halbwertzeit t in Minuten	Stellung der Doppelbindung von der K.W.-Seite
1	Allylalkohol	**25**, 35, 37	1·2
2	Undecylensäuremethylester	**52**, 56, 76, 78, 127	1·2
3	Acrylsäuremethylester . .	**60**, 86, 116, 182	1·2
4	Fumarsäureäthylester. . .	**74**	2·3
5	Crotonsäureisoamylester. .	**84***, **105**, 115, 156	2·3
6	Maleinsäureäthylester. . .	**98**	
7	Crotonsäureäthylester. . .	**110**, 118, 135*, 180, 200	2·3
8	Crotonsäuredecylester. . .	**122***, 122, 150*, 232	2·3
9	Nonylsäureäthylester . . .	[**150**] (geschätzt)	2·3
10	Zimtsäureäthylester . . .	**240**	2·3
11	Elaidinsäureäthylester . .	etwa **3500**	8·9
12	Oleylalkohol.	etwa 4400	8·9
13	Ölsäureäthylester	etwa **3500***, 5300	8·9

[1]) Löw, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 289.

[1]) In Stunden, *Ni*-Katalysator aus Dimethylglyoximnickel, sehr reaktionsträge.

lichen Crotonsäureester bestimmt. Über die Notwendigkeit einer peinlichsten Reinigung der Enten kann man sich leicht durch Versuch überzeugen: bei Benutzung frischer Enten fallen die ersten Messungen der Halbwertzeit durchweg zu hoch aus. Offenbar befinden sich an der Quarzoberfläche noch Spuren von Kontaktgiften, die die Reaktion verzögern und erst bei mehrmaligem Gebrauch der Ente verschwinden. In Glasenten traten diese Erscheinungen noch stärker auf.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 und 4 wiedergegeben. Die „aseptischen" Versuche sind durch ein Sternchen gekennzeichnet.

V. Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln mit dem gleichen Kettenmolekül.

Bei der Hydrierung der gleichen ungesättigten Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln, insbesondere Alkoholen, zeigt sich die bereits von MENSCHUTKIN beobachtete Erscheinung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe der homologen Alkohole mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt. Aus den bei Verwendung von Platinmohr als Katalysator erhaltenen Werten ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Viscosität η des Lösungsmittels. Man sieht aus der Zusammenstellung, Tabelle 5, dass Halbwertzeiten und Viscositätswerte annähernd einander parallel gehen.

Tabelle 5. Halbwertzeiten τ für die Hydrierung von Undecylensäuremethylester in verschiedenen Lösungsmitteln mit *Ni* (1 g), *Pt* ($^1/_2$ g), *Co* ($^1/_2$ g).

Art	Lösungsmittel λ	η	Bei °C	Halbwertzeit τ in Min.		
				Ni	*Pt*	*Co*
Methylalkohol	9300	0·0061	20	7·3	11·4	55
Äthylalkohol	9580	0·0121	19·2	10·2	11·8	342
i-Propylalkohol	9860	0·0223	20	18·2	12·2	342
n-Butylalkohol	10610	0·028	21·8	11·8	14·8	720
tert. Butylalkohol . . .	9430	—	—	18	20	—
i-Amylalkohol	10690	0·045	23·3	63	20	1530
o-Methylcyclohexanol .	> 10800	0·217 0·114	20·0 20·0[1])	73	400	—
Cyclohexan	7340	0·009	22·0	25	10	—

Aus Tabelle 5 geht aber auch hervor, dass die Werte für Halbwertzeiten und Verdampfungswärmen λ einander parallel laufen, d. h. offenbar wird die Diffusion nicht nur durch die Zähigkeit des Lösungsmittels, sondern auch durch die Adsorptionswärme[2]) be-

[1]) VORLÄNDER, D., Z. physik. Chem. **118** (1925) 12. [2]) Die Adsorptionswärme an einem Sorbens ist gleich $a\sqrt{\lambda}$, wo λ die Verdampfungswärme ist (vgl. EUCKEN, A., Ber. Physik. Ges. **16** (1914) 348).

stimmt, die ein Mass für die Haftfestigkeit des Lösungsmittels am Katalysator darstellt, von dem es zuerst durch das Olefin verdrängt werden muss, damit die Diffusion des Olefins ins Innere des Kontaktes stattfinden kann.

Die Verhältnisse bei der Hydrierung von Acrylsäuremethylester mit *Ni* in den verschiedenen Lösungsmitteln sind denen von Undecylensäuremethylester ganz analog, wie Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5. Halbwertzeiten τ für die Hydrierung von Acrylsäuremethylester in den verschiedenen Lösungsmitteln mit Nickel (1 g).

Lösungsmittel	τ in Minuten
Methylalkohol	5·5
Äthylalkohol	5·8
i-Propylalkohol	12·8
n-Butylalkohol	12·2
i-Amylalkohol	24·8
o-Methylcyclohexanol . .	37·5
Cyclohexan	8·6

Bei allen Kontakten steigen, entsprechend den Erfahrungen von Menschutkin, in der Reihe der homologen Alkoholen die Halbwertzeiten mit wachsendem Molekulargewicht. Die geringfügige Erhöhung, die die Werte für die Halbwertzeiten bei Nickel unter Verwendung von *i*-Propylalkohol zeigen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass es sich im Gegensatz zu den in der Reihe benachbarten Alkoholen um einen sekundären Alkohol handelt. Der Wert für das nicht zu der Reihe der aliphatischen Alkohole gehörende *o*-Methylcyclohexanol liegt entsprechend den hohen Werten für λ und η am höchsten. Da sich auch Cyclohexan diesen Gesetzmässigkeiten einordnet, so ist offenbar nicht die Höhe des Molekulargewichtes des Lösungsmittels, sondern die von λ und η das Entscheidende.

VI. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Aus den Messungen der Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von kettenförmigen Äthylenderivaten in Lösung durch die Halbwertzeit ergibt sich, dass diese durch die Struktur: 1. des Äthylenderivates, 2. des Katalysators, 3. des Lösungsmittels bestimmt wird, wobei unter Struktur die gesamten räumlichen Verhältnisse, die Grösse, Zahl und Anordnung sowohl der Atome im Molekül, wie der Atome bzw. Moleküle zum grösseren Verband zu verstehen ist.

Was den Einfluss der **Struktur des Äthylenderivates** angeht, so wurden folgende Typen A, B, C untersucht:

$$\underset{\text{A}}{H_2C=CHR} \quad \underset{\text{B}}{R'HC=CHR} \quad \underset{\text{C}}{R'R''C=CHR}$$

(R, R', R'', können gleich oder verschieden sein)

also Mono-, symmetrische Di- und endlich Trisubstitutionsprodukte des Äthylens.

Bei Verwendung von Körpern des Typus A wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen bei wachsender Kettenlänge von R nur eine geringe Zunahme der Halbwertzeit gefunden. Es betrugen die Halbwertzeiten in Minuten in Holzgeistlösung der gleichen Molkonzentration:

	Ni in Minuten	*Pt* in Minuten	*Co* in Minuten
Acrylsäuremethylester $CH_2=CHCOOCH_3$ . . .	5·5	9·0	68·0
Undecylensäuremethylester $CH_2=CH(CH_2)_8COOCH_3$	7·3	11·4	55·0

Beim Vergleich analog gebauter Substanzen vom Typus A und B zeigt sich, dass die Halbwertzeiten mit wachsender Grösse von R innerhalb der gleichen Reihe zunehmen:

	Ni in Minuten	*Pt* in Minuten	*Co* in Minuten
Acrylsäuremethylester . .	5·5	9·0	68·0
Crotonsäureäthylester. . .	5·0	31·0	110
Crotonsäureisoamylester. .	12·4	185	105
Crotonsäuredecylester. . .	—	—	122
Ölsäureäthylester	185	29	3500
Elaidinsäureäthylester . .	—	—	3500

Der Wert von Ölsäureester an *Pt* fällt heraus.

Sehr bedeutend ist unter Umständen der Einfluss der Phenylgruppe als Substituent, wie sich aus dem Vergleich der Halbwertzeiten von Crotonsäureäthylester und Zimtsäureäthylester ergibt:

	Ni in Minuten	*Pt* in Minuten	*Co* in Minuten
Crotonsäureäthylester. . .	5·0	31·6	110
Zimtsäureäthylester . . .	7·5	307	240

Hier wird die Hydrierung bei allen Kontakten verlangsamt, am stärksten bei *Pt*.

Auch bei Kohlenwasserstoffen findet man die gleiche Erscheinung

	Ni in Minuten	*Pt* in Minuten	*Co* in Minuten
Styrol $C_6H_5CH=CH_2$ . .	7·1	15	
Stilben $C_6H_5CH=CHC_6H_5$	340	—	12000

Die dreifache Substitution (Typus C)

$$R'R''C=CHR$$

ergibt besonders hohe Werte von Halbwertzeiten.

	Ni in Minuten	*Pt* in Minuten	*Co* in Minuten
β-Isoamylen $(CH_3)C=CHCH_3$	135	190	etwa 6000

Beim β-Isoamylen kommt als reaktionsverzögernd auch noch der niedrige Wert der Verdampfungswärme (siehe Tabelle 3) hinzu, entsprechend den Ausführungen in Abschnitt I.

Die Säuren zeigen durchweg eine grössere Halbwertzeit als die zugehörigen Methyl- und Äthylester, wie die folgenden Versuche mit *Ni* zeigen:

	in Minuten
Acrylsäure	8·0
Acrylsäuremethylester . .	5·5
Crotonsäure	11·2
Crotonsäureäthylester . . .	5·0
Zimtsäure	17·8
Zimtsäureäthylester . . .	7·5

Man wird hieraus auf eine grössere Erschwerung der Diffusion durch die $COOH$-Gruppe gegenüber der $COOCH_3$ bzw. $COOC_2H_5$-Gruppe schliessen.

Die Erscheinung, dass freie Säuren in dissoziierenden Mitteln langsamer durch Membrane permeieren, als ihrem Molekularvolumen entspricht, ist schon oft, insbesondere von Physiologen, beobachtet worden[1]). Die Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass die Schwarmbildung, die im dissoziierenden Lösungsmittel um das gebildete Anion eintritt, das Molekularvolumen vermehrt. Auch kann eine negative Aufladung der Membran noch verstärkend hinzukommen.

[1]) Höber, R., loc. cit.

Beide Faktoren können hier eine Rolle spielen. Methylalkohol ist ein Lösungsmittel von relativ hoher Dielektrizitätskonstante ($k = 35$), und die Elemente der Eisen- und Platingruppe haben eine hohe Elektronenaffinität.

Von den cis-trans-isomeren Äthylendicarbonsäuren ergibt die cis-Verbindung die kleinere Halbwertzeit an *Ni*

Maleinsäure: $\tau = 6{\cdot}9$

Fumarsäure: $\tau = 17$

was offenbar zeigt, dass die Äthylenbindung in der Maleinsäure leichter zugänglich ist.

Im ganzen ist das Bild das gleiche, das auch Vavon und Lebedev schon erhalten haben: die Hydrierungsgeschwindigkeit wird sehr wesentlich beeinflusst durch die Struktur des Äthylenderivates; je mehr Substituenten sich an ihm befinden, je grösser oder sperriger diese sind, um so langsamer vollzieht sich die Hydrierung. Dass es sich hierbei in erster Linie um sterische Einflüsse handelt, kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, obschon, wie Vavon gezeigt hat[1]), die Ergebnisse der Hydrierung gerade die umgekehrte Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben, wie die der Bromierung; dies zeigt die folgende Zusammenstellung, die die relativen Geschwindigkeitswerte in Äthylacetatlösung gibt:

	Hydrierung	Bromierung
1-Äthyl-2-propyläthylen	96 ↑	46
1-Methyl-2-2-diäthyläthylen	71	55
1,1 Dimethyl-2-*i*-propyläthylen . .	70	61
Trimethyläthyläthylen	65	69 ↓

Aber diese beiden Reaktionen sind nicht miteinander vergleichbar; bei der Hydrierung handelt es sich um eine heterogene Reaktion, bei der die Diffusion zum und im Hydrierungskatalysator, das Verhältnis von Moleküldurchmesser zu Porendurchmesser, eine ausschlaggebende Rolle spielen, bei der zweiten um eine homogene Reaktion, bei der die Affinitätsverhältnisse entscheidend sind.

Die vorliegende Untersuchung zeigt erneut, dass die katalytische Hydrierung mit Hilfe der typischen Hydrierungskatalysatoren kein Vorgang an der Phasengrenzfläche, sondern im Phaseninnern

[1]) Vavon, G. und Kleinen, S., C. R. Acad. Sci. Paris **177** (1924) 401. Vgl. auch Freudenberg, K., Stereochemie. 1933, S. 513. Sudborough, J. und Thomas, J., Chem. Soc. **97** (1910) 2450.

ist. Es ist unrichtig, bei diesen Hydrierungskatalysatoren von „innerer Oberfläche“ zu sprechen in dem Sinne, dass sie sich von der „äusseren Oberfläche“ nur durch ihre Lage unterscheidet. Man sollte hier den irreführenden Ausdruck „innere Oberfläche“ völlig vermeiden. Offenbar sind die Verhältnisse im Innern des Kontaktes von denen an seiner äusseren Oberfläche häufig sehr verschieden, denn an der äusseren Oberfläche ist der adsorbierte Körper nur halbseitig vom Adsorbens und seinen Kräften, im Innern des Absorbens dagegen der absorbierte Körper allseitig vom Absorbens und seinen Kräften umgeben. Sind diese Kräfte wie hier gross, so ist es unter mittleren Versuchsbedingungen häufig gar nicht möglich, dass eine sorbierte Korpuskel, wie z. B. H^+, aus der metallischen Lösung an die Oberfläche oder gar in den Aussenraum gelangt. Die entgegenstehenden Angaben von HÜTTEMANN sind unrichtig, wie ich zeigen konnte[1]). Nicht so gross, aber immer noch beträchtlich sind die entsprechenden Energiedifferenzen für die Absorptions- und Adsorptionswärmen beim atomaren Wasserstoff.

Wenn aber das der Fall ist, dann wird es verständlich, dass nur poröse Metalle der Eisen- und Platingruppe Hydrierungskatalysatoren sind und dass die Diffusion durch die Poren ins Metallinnere eine solch wichtige Rolle beim Hydrierungsprozess spielt, wie dies auch hier gezeigt werden konnte.

Die obigen Überlegungen gelten grundsätzlich für alle katalytischen Reaktionen heterogener Natur. Stets wird man dann anzunehmen haben, dass die Reaktion im Phaseninnern und nicht an der äusseren Oberfläche erfolgt, wenn der Unterschied zwischen Adsorptions- und Absorptions(Solvatations-)wärme der Reaktionsteilnehmer oder eines derselben so gross ist, dass der Transport der aktivierten Reaktionsteilnehmer an die Oberfläche unter den Versuchsbedingungen nicht oder nur schwer geleistet werden kann.

Die katalytische Hydrierung mit Elementen der Eisen- und Platingruppe ist ebenso wie die Ammoniakverbrennung und manche andere Metallkatalyse ein Vorgang im Phaseninnern, bei dem die Diffusion in die Metallphase und zurück geschwindigkeitsbestimmend ist.

---

[1]) SCHMIDT, O., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 269.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaboratorium der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Über die Reaktionskette bei der Wärmedenaturierung von Eiweiss.

Von

Albert Fischer.

(Aus dem Biologischen Institut der CARLSBERG-Stiftung, Kopenhagen.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 36.)

Ausgehend von Untersuchungen über die Blutgerinnung wurde in der vorliegenden Arbeit die Hitzedenaturierung von Eiweisskörpern untersucht, da die Blutgerinnung nur als ein Spezialfall der Eiweissdenaturierung aufgefasst wird. Genau wie bei der Blutgerinnung liess sich durch Wärmewirkung (70°) die Bildung einer Reaktionsform des Eiweisses nachweisen, welche die Denaturierung von verschiedenen Eiweisskörpern (Serumglobulin, Eieralbumin) fördert.

Ferner wurde gezeigt, dass es möglich ist, den Denaturierungsvorgang, der in einer Portion einer Eiweisslösung durch Erwärmung eingeleitet ist, durch Übertragung einer kleinen Menge aus dieser Lösung in eine zweite Lösung von genuinem Eiweiss (die dann ebenfalls auf 70° erwärmt wurde) auf diese zweite Lösung fortzupflanzen. Der Denaturierungsvorgang lässt sich von dieser zweiten Lösung in gleicher Weise auf eine dritte usw. beliebig übertragen. Es wird daher auf eine Kettenreaktion des Eiweissdenaturierungsprozesses geschlossen und eine vorläufige Formulierung des Vorganges gegeben.

Der Reaktionsmechanismus wird im Anschluss an die von SVEDBERG und ASTBURY entwickelten Vorstellungen über die räumliche Anordnung des Eiweissmoleküls in einer sterischen Gleichgewichtsänderung des Eiweissmoleküls mit Freiwerden basischer Gruppen erblickt. Für diese Annahme spricht u. a., dass Heparin, ein die Gerinnung hemmender Stoff, Säurecharakter aufweist und daher nur mit basischen Gruppen des Eiweissmoleküls reagieren kann, sowie, dass es möglich ist, durch Beseitigung aller NH_2-Gruppen durch Formaldehyd auch den Gerinnungsvorgang zu unterbinden.

1. Einleitung.

In früheren Untersuchungen fanden wir, dass während der Gerinnung des Blutplasmas, gleichgültig wie der Prozess ausgelöst wird, ein gerinnungsaktiver Stoff neu entsteht. Dieser Stoff lässt sich nun unbegrenzt von einem Plasma zum anderen übertragen[1]). Seine Bildung erfolgt zunächst langsam und nimmt dann rasch zu. Mit der Erstarrung des Plasmas verschwinden die gerinnungsaktiven Stoffe dann sehr schnell.

---

[1]) FISCHER, A., Biochem. Z. **279** (1935) 108.

Auf Grund unserer früheren Untersuchungsergebnisse glauben wir, die beobachteten Vorgänge in drei Hauptreaktionen einteilen zu dürfen, nämlich 1. in eine Initialreaktion, 2. in eine Sekundär- und 3. in eine Endreaktion.

Die Initialreaktion, die rein zeitlich von der Sekundärreaktion nicht zu trennen ist, kann im Falle der Blutgerinnung spezifisch durch Gewebsstoffe oder unspezifisch durch mechanische, thermische oder aktinische Einwirkungen ausgelöst werden. Bei der zeitlich mit ihr aufs engste gekoppelten Sekundärreaktion entsteht nun ein Zwischenprodukt, das zugleich Anstoss für weitere Sekundärreaktionen ist. Die Reaktion verläuft, nachdem sie einmal in Gang gebracht ist, mit ständig steigender Geschwindigkeit, wie uns der exponentielle Kurvenverlauf der Neubildung reaktionsaktiver Stoffe bzw. Gruppen des Eiweissmoleküles erkennen liess. Man kann daraus wohl schliessen, dass bei jeder einzelnen Sekundärreaktion mehr als eine reaktionstüchtige Gruppe der gleichen Art wie die, von der die Reaktion eingeleitet wurde, entsteht. Der Abschluss dieser Reaktionskette durch die Endreaktion, also wenn alles Substrat (Fibrinogen) aufgebraucht ist, kommt wahrscheinlich durch eine innere Absättigung der freien „Radikale" zustande.

Weiter haben wir gefunden, dass die Vorgänge bei der Hitzedenaturierung der Eiweisskörper im Prinzip dem Blutgerinnungsvorgang sehr ähnlich, ja, vielleicht mit ihm identisch ist. Die Blutgerinnung kann möglicherweise sogar als ein Spezialfall der Eiweissdenaturierung aufgefasst werden. Nur ist der Blutgerinnungsprozess nicht so einfach, da es sich um einen Prozess handelt, der sich in einem polydispersen System von Eiweisskörpern abspielt. Durchsichtiger ist das Geschehen, wenn es sich um ein monodisperses System von einem hochgereinigten Eiweisskörper handelt.

Ausgangspunkt der Untersuchungen über die Eiweissdenaturierung war die Beobachtung, dass ein gerinnungshemmender Stoff, Heparin (ein Kohlehydratabkömmling, der eine Uronsäure im Molekül enthält)[1]) mit Eiweisskörpern reagiert, wenn diese denaturiert werden[2]). Heparin kann durch seine Wirkung auf die Blutgerinnung schon in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden. Gebunden als Salz an Eiweiss, ist Heparin jedoch nicht länger imstande, einen

---

[1]) Schmitz, A. und Fischer, A., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **1933**, 216, 264, 274. [2]) Fischer, A., Biochem. Z. **278** (1935) 133.

gerinnungshemmenden Einfluss auszuüben. Da das Heparin als Säure nur an die basischen Gruppen des Eiweiss gebunden werden kann[1], so sind die Eiweiss-Heparinsalze beständig nur in der Nähe oder auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes (i.e.P.) der betreffenden Eiweissarten. In einer Mischung von verschiedenen Eiweisskörpern, wie sie z. B. im Blutplasma vorkommen, befinden sich Heparin und Eiweisskörper um den Neutralpunkt herum nebeneinander. Erst bei kleinerer Wasserstoffionenkonzentration verbindet sich Heparin mit Eiweiss. Am Neutralpunkt ist es also so ziemlich gleichgültig, ob Heparin im Wasser oder im Blutplasma gelöst ist. Als Beweis dafür soll hier angeführt werden, dass eine Lösung von Heparin im Wasser wie im Blutplasma die gleiche hemmende Wirkung ausübt, wenn sie dann zu einem Gerinnungssystem (Blutplasma + Koagulationsstoff) zugesetzt werden. Andernfalls musste die Lösung von Heparin im Plasma jetzt eine geringere Wirkung erkennen lassen. Ist jetzt Heparin im Augenblick der Denaturierung in der Lösung anwesend, so reagieren die frei werdenden basischen Gruppen eines Teiles der denaturierten Eiweissmoleküle mit dem Heparin, die, wenn Heparin nicht vorhanden wäre, mit anderen Eiweissmolekülen reagieren würden.

Auf diesen Mechanismus konnte deshalb geschlossen werden, weil in dem Falle, dass erst denaturiert und dann Heparin zugesetzt, nur wenig Heparin gebunden wurde. Unter der Annahme eines solchen Geschehens ist es auch verständlich, warum es nicht möglich war, Verschiebungen in der Wasserstoffionenkonzentration während des Denaturierungsvorganges festzustellen.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist es, durch Beibringung weiteren Materiales unsere in früheren Arbeiten entwickelten Gedankengänge experimentell zu bekräftigen und darüber hinaus eine Arbeitshypothese für den Reaktionsmechanismus aufzustellen.

2. Methodisches.

Für die Denaturierungsversuche wurden Globulin aus Pferdeserum und kristallinisches Eieralbumin verwandt. Die Eiweisskörper waren durch mehrmalige Umfällungen und Kristallisationen gereinigt und uns in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. S. P. L. Sörensen zur Verfügung gestellt worden. Versuche mit Serumglobulin. Das Globulin in 50% igem gesättigtem Ammonsulfat wurde gegen eine 0·9% ige Kochsalzlösung so lange dialysiert, bis es mit Nesslers Reagens

[1]) Fischer, A., Biochem. Z. 278 (1935) 133.

keine Reaktion mehr gab. Hierbei wurde die Aussenlösung häufig gewechselt. Die Globulinkonzentration betrug in den Versuchslösungen etwa 1·5%. Die Denaturierung wurde in physiologischer Kochsalzlösung bei 70° C im Wasserbad ausgeführt, wobei der Vorgang mit passender Geschwindigkeit verläuft. Die Denaturierung wurde durch Messung der relativen Trübung, mit Hilfe eines PULFRICHschen Photometers verfolgt. Selbst bei stundenlanger Denaturierung blieb das Eiweiss stabil in der Lösung, ohne Bodensatz zu bilden. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurde 0·1 cm³ der Eiweisslösung im Wasserbad in ein ZANGEMEISTER-Gefäss, das 10 cm³ physiologischer Kochsalzlösung enthielt, einpipettiert, und die relative Trübung gemessen. Die Versuchsanordnung war folgende: Zuerst wurde der Denaturierungsverlauf bei 70° C längere Zeit hindurch verfolgt, und aus derselben Lösung (A) wurde nach einer gewissen Zeit 0·2 cm³ zu einer zweiten Portion von 2 cm³ genuiner Globulinlösung (B) übertragen. Die Trübung von B wurde sofort gemessen und darauf die Lösung im Wasserbad auf gleiche Temperatur gebracht. Der Denaturierungsverlauf der B-Lösung wurde mit dem der A-Lösung verglichen. Unter konstanten Bedingungen, d. h. bei gleicher Temperatur, Konzentration und Zeitdauer, betrugen die Fehler bei der Reproduzierbarkeit der Versuche nicht mehr als ±5 ausgedrückt in relativen Trübungsgraden.

3. Versuchsergebnisse.

Als Beispiel von vielen Versuchen geben wir hier einen wieder (Exp. 1568). Tabelle 1 und Fig. 1 (Kurve A) gibt den Denaturierungsvorgang der primären Globulinlösung (A) wieder. Tabelle 2 und Fig. 1 (Kurve B) zeigt den Vorgang nach Überführung von 0·2 cm³ der Globulinlösung A zu 2 cm³ genuiner Globulinlösung B, nachdem der Denaturierungsprozess bei A schon 20 Minuten im Gange war. Tabelle 3 und Fig. 1 (Kurve C) gibt den Vorgang einer Lösung nach Überführung von 0·2 cm³ (A) zu 2 cm³ Globulinlösung C, nachdem in der A-Lösung der Denaturierungsprozess während 90 Minuten ablief.

Tabelle 1 (A).

Zeit in Minuten . . .	0	7	22	39	56	119
Relative Trübung . .	10·5	23·5	68·0	149·2	219·8	409·8

Tabelle 2 (B).

Zeit in Minuten	0	12	22	38	50	76	106
Relative Trübung	24·0	79·0	106·4	217·4	232·6	320·5	364·9

Tabelle 3 (C).

Zeit in Minuten . . .	0	8·5	17·0	32·5	44·0	53·0
Relative Trübung . .	54·0	93·0	120·5	153·8	188·7	212·8

Aus der Kurve A (Fig. 1) ergibt sich der Denaturierungsvorgang der primären Globulinlösung A. Kurve B gibt den Vorgang von

einer Globulinlösung wieder, zu der eine 20 Minuten lang denaturierte Globulinlösung zugesetzt war. Diese Kurve zeigt einen viel steileren Anstieg als die Kurve A (Fig. 1), und erreicht z. B. einen Trübungswert von 200 etwa 16 Minuten früher als A. Dies lässt sich nicht durch den höheren Trübungsanfangswert erklären. Der Kurve C (Fig. 1) fehlt völlig der exponentielle Anstieg, der bei den Kurven A und B vorhanden ist. Die C-Kurve ist charakteristisch für den letzten Teil des Denaturierungsvorganges, in dem der Prozess allmählich abklingt.

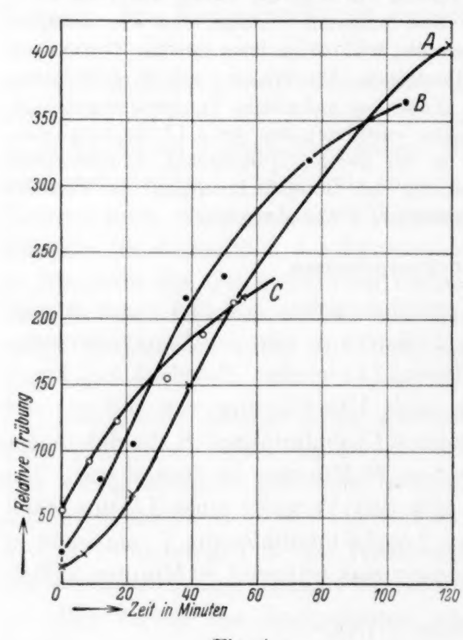


Fig. 1.

Es ergibt sich hieraus, dass die Übertragung von einem denaturierten Eiweiss zu einer Lösung von genuinem Eiweiss eine Veränderung des Reaktionsverlaufes der letzteren bewirkt, und zwar so, dass sie von dem Fortschritt des Denaturierungsprozesses in der ersten Lösung abhängig ist. Die Überführung von denaturiertem Eiweiss zu einem Zeitpunkt, wo die sekundären Reaktionen sich in schnellstem Verlauf befinden, bewirkt einen noch rascheren Verlauf des Vorganges in einer zweiten Eiweisslösung. Befindet sich dagegen der Denaturierungsprozess der Ausgangslösung im Stadium des Abklingens, so wirkt die Übertragung jetzt derart, dass der exponentielle Anstieg des Denaturierungsvorganges völlig ausbleibt. Diese Übertragungen von Eiweisskörpern im Zustand der Denaturierung können natürlich von der einen Lösung zu der anderen beliebig fortgesetzt werden. Wir stellen also fest: Die Eiweisslösung, zu der etwas Eiweiss im Stadium der Denaturierung hinzugesetzt ist, überspringt den ganzen ersten Teil ihrer Denaturierungsphase und fängt also da mit dem Verlauf ihrer Denaturierung an, wo sich die Denaturierung der Spenderlösung im Moment der Übertragung befand. Dies geht noch deutlicher aus einer anderen Versuchsreihe hervor: Die Versuchs-

bedingungen waren dieselben wie oben beschrieben. Eine grössere Portion von einer Globulinlösung wurde in ein Wasserbad von 70° C gebracht. Der Grad der Denaturierung wurde verfolgt, und gleichzeitig wurde von Zeit zu Zeit jedesmal 0·2 cm³ aus einer Lösung A zu einer neuen Portion von 2 cm² genuiner Globulinlösung (B) hinzugesetzt, diese ebenfalls auf 70° C gebracht, und die Denaturierung dieser zweiten Globulinlösung (B) verfolgt. Die Ergebnisse veranschaulicht die Fig. 2. Sie zeigt, dass der Denaturierungsverlauf der

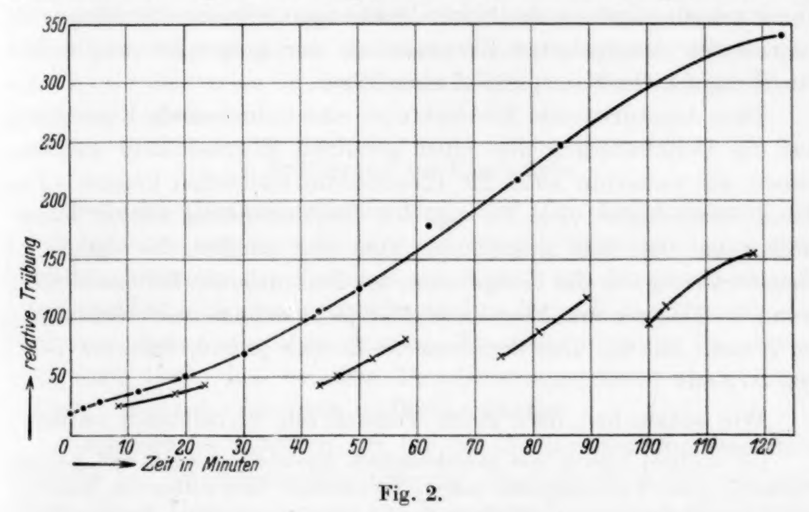


Fig. 2.

zweiten Eiweisslösungen genau denselben Verlauf wie die Ausgangslösung (A) im Augenblick der Herausnahme aufweist. In der Tabelle 4 (Exp. 1587) ist der Anstieg der Trübungswerte der primären Globulinlösung und der gleiche Anstieg der zweiten Lösungen im Laufe einer Periode von 15 Minuten zum selben Zeitpunkt aufgestellt.

Tabelle 4.

Zeit in Minuten der Übertragung nach Anfang der Denaturierung	Trübungsanstieg der primären Lösung	Trübungsanstieg der sekundären Lösung
5	20	17
43	45	39
74	57	52
103	33	43

Es wäre nun vorstellbar, dass die beobachteten Verläufe einfach durch eine Verschiebung der Nullpunktswerte in den zweiten Lösungen

zustande kämen, also nur quantitativ und nicht qualitativ bedingt wären.

Dass dem jedoch nicht so ist, veranschaulichen die folgenden Versuche, die mit der oben beschriebenen Technik derart ausgeführt wurden, dass für alle Übertragungen drei verschiedene Konzentrationen gewählt wurden. Die Kurvenform sowohl der primären Lösungen als auch die der Sekundärlösungen in drei verschiedenen Konzentrationen, waren zur selben Zeit die gleichen. Nur waren die Denaturierungskurven der Sekundärlösungen je nach der Menge des zugesetzten denaturierten Eiweisses aus der Ausgangslösung in der Richtung der Ordinate parallel verschoben.

Dass denaturierende Eiweisskörper eine induzierende Einwirkung auf die Denaturierung von einer genuinen Eiweisslösung ausüben, haben wir weiterhin auch für Eieralbumin feststellen können. Das Eieralbumin bietet viele Vorzüge für die Ausführung solcher Untersuchungen. Bei dem Eieralbumin lässt sich nämlich die eigentliche Denaturierung von der Koagulation des denaturierten Eiweisses völlig trennen. Das genuine Eieralbumin ist ja in seinem i.e.P. vollständig in Wasser löslich. Das denaturierte Eiweiss jedoch fällt am i.e.P. (p_H 4·7) aus.

Wir wollen hier noch einen Versuch mit Eieralbumin anfügen:

Die salzfreie Lösung von isoelektrischem Eieralbumin wurde mit gleichen Teilen $^1/_{15}$ norm. Phosphatpuffer von p_H 7·0 versetzt. Zwei Reihen von Röhrchen mit je 4 cm³ Eieralbumin am Neutralpunkt wurden zubereitet. Die eine Reihe wurde sofort im Wasserbad bei 70° C untergebracht, die andere Reihe erst, nachdem zu allen Portionen 0·5 cm³ einer gleichen Eieralbuminlösung, die schon vorher 10 Minuten lang bei 70° C denaturiert worden war, zugesetzt wurde. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurden die Röhrchen aus dem Wasserbad herausgenommen, abgekühlt und durch Zusatz von 2 cm³ $^1/_{10}$ norm. Acetatpuffer p_H 4·1 isoelektrisch gemacht. Dabei fiel nur das denaturierte Eiweiss aus. Nach Zentrifugieren und Waschen des Eiweisses mit einer Pufferlösung von p_H 4·7 wurden die Eiweissmengen durch Kjeldahl-Bestimmungen gemessen.

Diese Methode hat unter anderem den grossen Vorteil, dass die Menge des denaturierten Eiweisses direkt bestimmt werden kann, was mit Hilfe der Trübungsmessung nicht sicher ist. Weiter bietet diese Methode, wie schon erwähnt, den grossen Vorteil, dass das Auskoagulieren von dem eigentlichen Denaturierungsprozess getrennt gehalten wird.

Die Versuche mit Eieralbumin haben also ergeben, dass die Wirkung der Übertragung von Eiweiss der Ausgangslösung auf eine

zweite Eiweisslösung in der sekundären Reaktion der Denaturierung beruht. Die Versuche (Exp. 1598) mit Eieralbumin zeigten also dieselben Verhältnisse, wie die oben beschriebenen Versuche mit Globulin.

An dieser Stelle möchten wir auf einige Untersuchungen von CHESNEY[1]) aufmerksam machen, der zu unseren Gerinnungsbeobachtungen analoge Verhältnisse bei Bakterien gefunden hat, indem er Bakterien, aus einer Kultur innerhalb verschiedener Zeiten des Wachstums auf ein neues Kulturmedium überpflanzte. Auch diese Sekundärkulturen zeigten genau dieselben Wachstumsgeschwindigkeiten, wie sie die Bakterien in der Stammkultur im Moment der Überpflanzung aufwiesen.

4. Erörterung der Ergebnisse.

Über den Reaktionsmechanismus bei der Denaturierung ist wenig bekannt, was über die sehr sorgfältigen Untersuchungen über Hitzedenaturierung des Eiweisses von CHICK und MARTIN[2]) hinausgeht. Gestützt auf unsere experimentellen Befunde möchten wir der Vermutung Ausdruck geben, dass das Wesentliche bei der Denaturierung darin liegt, dass bei dem Denaturierungsprozess reaktionsfähige, basische Gruppen verfügbar werden.

Versuchsweise möchten wir für das Auftauchen von basischen Gruppen bei der Eiweissdenaturierung die folgende Erklärung aufstellen: Nach Untersuchungen von SVEDBERG[3]) und neuerdings auch von ASTBURY und Mitarbeitern[4]) ist vom Standpunkt der Röntgenstrukturforschung gesehen, das genuine Eiweissmolekül der sphärischen Form sehr nahe. Wir nehmen an, dass die Atome und Radikale auf der Oberfläche dieses annähernd sphärischen Moleküls in Gleichgewicht mit denjenigen Atomen und Radikalen stehen, die sich im Innern des Moleküls befinden, ein Gleichgewicht, das auch sehr stark von der Temperatur abhängig ist. An der Oberfläche des Moleküls tauchen nun bei der Denaturierung Gruppen auf, die vorher im Innern verankert waren und wozu unter anderem auch die SH-Gruppen gehören. Nach CHICK und MARTIN[2]) wird die Denaturierung dadurch erklärt, dass das Eiweiss mit Wasser reagiert, wonach eine

[1]) CHESNEY, A. M., J. exp. Med. **24** (1916) 387. [2]) CHICK, H. und MARTIN, C. J., J. Physiol. **45** (1912 bis 1913) 261. [3]) SVEDBERG, T., Kolloid-Z. **51** (1930) 10. [4]) ASTBURY, W. T., DICKINSON, S. und BAILEY, K., Biochem. J. **29** (1935) 2351.

Hydratation oder Hydrolyse stattfinden soll. Ein chemischer Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist allerdings nie erbracht worden.

Ein gewisser Teil der Eiweissmoleküle stellt sich also auf ein anderes Gleichgewicht ein. Hierauf orientieren sich alle die Eiweissmoleküle durch eine Umorganisation ihrer Gruppenanordnung an ihren Oberflächen.

Wir stützen uns bei der Aufstellung dieser Hypothese auf die folgenden experimentellen Tatsachen dieser und unserer früheren Arbeiten.

Für eine Bindung des Heparins an basische Gruppen des Eiweisses spricht:

1. Dass diese Bindung nur dann stattfindet, wenn die Eiweisskörper sich am i.e.P. oder auf der sauren Seite derselben befinden.

a) Heparin wirkt z. B. direkt fällend auf die alkalischen Eiweisskörper, Clupein und Histone am Neutralpunkt (also auf der sauren Seite des i.e.P. dieser Eiweisskörper).

b) Die Bindung von Heparin an Eiweiss stellen wir uns nach dem folgenden Schema vor:

$$R\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HOOC - Hep \leftrightarrows R\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown NH_3OOC - Hep\end{matrix}$$

Ist p_H kleiner als am Punkt der isoelektrischen Reaktion, so verläuft der Prozess von links nach rechts; ist p_H grösser, so verläuft er von rechts nach links.

2. Dass diese Bindung von Heparin am Gerinnungsstoff in stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt[1]), was bei dem Säurecharakter des Heparins also nur durch basische Bestandteile erfolgen kann.

3. Dass es gelingt, im Falle der Beseitigung aller NH_2-Gruppen durch Formaldehyd[2]) auch die Denaturierung völlig zu unterdrücken, und dass dies nicht nur bei der Denaturierung isolierter Eiweisskörper, sondern auch bei der Blutgerinnung sich so verhält.

In Fig. 3 (Exp. 1574) zeigten wir den Denaturierungsverlauf von vier gleichen Portionen Globulinlösung, zu denen verschiedene Mengen Formaldehyd zugesetzt sind. Die Ordinate gibt der relativen Trübung und die Abszisse die Zeit der Denaturierung bei 70° C an. Die Kurve 1 ist die Kontrolle ohne Formalin; die Kurve 2 gibt den

[1]) Fischer, A. und Astrup, T., Biochem. Z. 278 (1935) 326. [2]) Fischer, A., im Druck.

Denaturierungsverlauf an mit 0·0045% Formaldehyd; die Kurve 3 den Verlauf mit 0·009% Formaldehyd; Kurve 4 die mit 0·022% und Kurve 5 die mit 0·030%. Die letzte Konzentration denaturiert praktisch überhaupt nicht. Werden allmählich die NH_2-Gruppen durch Formaldehyd eliminiert, bleibt die Denaturierung völlig aus, indem durch Vernichtung des amphoteren Charakters der Eiweisskörper bewirkt wird, dass sie nicht mehr ohne weiteres miteinander reagieren.

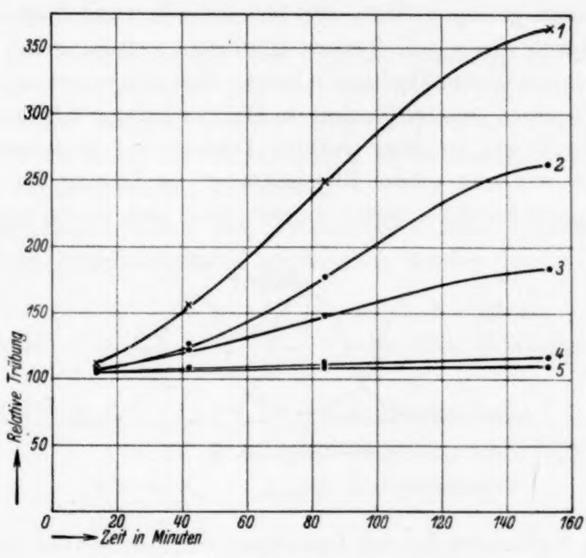


Fig. 3.

5. Vorstellung über die Reaktionskette bei der Eiweissdenaturierung.

Nachdem wir im vorstehenden versucht haben, eine experimentell begründete Arbeitshypothese zur Erklärung des Wesens der Wärmedenaturierung von Eiweisskörpern aufzustellen, wollen wir im nachfolgenden versuchen, uns auch eine, wenn auch vorläufig hypothetische, Meinung über den Reaktionsmechanismus des Geschehens zu bilden.

Wir glauben, dass die Annahme einer Kettenreaktion etwa in Analogie zu der von Hinshelwood und Grant[1]) aufgestellten Kette für die Knallgasreaktion am besten unseren Beobachtungen gerecht wird.

[1]) Hinshelwood, C. N. und Grant, G. H., Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 29.

Die amphotere Natur der Proteine ist für ihr eigentümliches Verhalten am i.e.P. selbst oder in dessen Nachbarschaft verantwortlich. Die reaktionstüchtigen Gruppen eines Eiweissmoleküles können nicht bloss mit den Gruppen anderer Molekülen gleicher Art reagieren, sondern auch untereinander innerhalb des Moleküles selbst. In einer monodispersen Eiweisslösung bestehen recht komplexe Gleichgewichtszustände, weil das System sich dauernd verändert. Denn eine Modifikation eines geringen Teils der Moleküle bewirkt Veränderungen, die sich durch das ganze System hindurch fortpflanzen. Dies geht unmittelbar aus unseren Befunden hervor über den beherrschenden Einfluss des Zusatzes von denaturiertem Eiweiss auf den Reaktionsverlauf der Denaturierung in einer zweiten Lösung von genuinem Eiweiss.

Haben wir nun einen Eiweisskörper in Lösung bei einer beliebigen p_H, so kann vermutet werden, dass eine Reihe von Eiweiss-

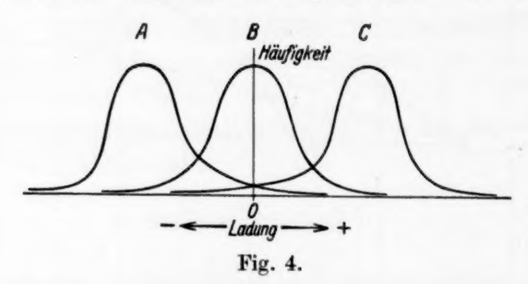


Fig. 4.

molekülen vorhanden ist mit Ladungen, die sich sowohl nach Grösse wie Vorzeichen unterscheiden. Die Menge der verschiedenen Molekülsorten kann mit Hilfe der in der Fig. 4 abgebildeten Verteilungskurve veranschaulicht werden.

Bei isoelektrischer Reaktion hat die Hauptmenge von vorhandenen Eiweissmolekülen die Ladung 0 (Kurve B). Im System befinden sich aber auch Moleküle mit sowohl positiver als negativer Ladung, und zwar in einer um so geringeren Menge, je grösser der numerische Wert der Ladung ist. Wird die Reaktion nach der sauren Seite hin verschoben, verschiebt sich das Gleichgewicht so, wie es in der Kurve C (Fig. 4) angedeutet ist, indem der Zustand, der nun am häufigsten vorkommt, die positive Ladung ist, während die Anzahl von ungeladenen Molekülen und namentlich die Anzahl von negativ geladenen viel geringer als vorher ist. Wird die Reaktion der Lösung jedoch nach der basischen Seite hin verschoben, treten analoge Verhältnisse ein, wie sie bei der Kurve A angedeutet werden.

Innerhalb eines p_H-Gebietes, wo die Dissoziation der basischen bzw. der sauren Gruppen der Eiweissmoleküle praktisch nicht völlig zurückgedrängt ist, besteht eine Ladungsinhomogenität, wobei die Moleküle die Möglichkeit haben, miteinander reagieren zu können. Die Reaktionstüchtigkeit der Eiweissmoleküle untereinander nimmt mit dem Näherkommen der isoelektrischen Reaktion zu, wo sie ihre maximale Reaktionsfähigkeit besitzen. Die hohe Zwitterionenkonzentration ist hierfür verantwortlich.

Über die Reaktionskette der Wärmedenaturierung haben wir uns folgende Vorstellungen gebildet, die jedoch nur als eine mit allem Vorbehalt aufzunehmende Arbeitshypothese dienen sollen. Immerhin findet dieses Hypothese eine gute Stütze in unseren obenerwähnten experimentellen Befunden.

Das Reaktionsschema mit Zwischenprodukten könnte in einfachster Form folgendermassen geschrieben werden:

$2A \rightarrow A^+ + A^-$	primäre Reaktion	(1)
$A^- + A^{+--} \rightarrow A_2^{--}$	sekundäre Reaktion	(2)
$A_2^{--} + A^{++-} \rightarrow A_3^-$	„ „	(3)
$A_3^- + A^+ \rightarrow A_4$	Endreaktion	(4)
$2A + A^- + A^+ + A^+ \rightarrow A_4 + A^+$	Bruttoausbeute	(5)
$4A \rightarrow A_4$	Nettoausbeute	(6)
oder $nA \rightarrow A_n$		

Unter negativen Vorzeichen verstehen wir eine COO^-, und mit positivem eine NH_3^+-Gruppe.

In der primären Reaktion (1) bedeutet $2A$ Moleküle von genuinem Eiweiss, die durch Erhitzung zu A^+ und A^- umgewandelt werden. Sie stehen miteinander im Gleichgewicht und können ein Proton miteinander austauschen.

Als Zwischenprodukt (2) kommt dann A^{+--} vor. Dies ist mit A^- isomer. Hieraus entsteht eine sehr reaktionstüchtige Form A_2^{--}, die dann mit A^{++-} (3) reagiert; die letztgenannte Form ist als isomere Form zu A^+ zu betrachten (1). Man könnte auch annehmen, dass A_2^{--} mit z. B. zwei Molekülen A^{+--} (2) reagiert, wodurch A_4^{----} entsteht. Die Bildung von Produkten wie A_2^{--} und A_4^{----} würde den exponentiellen Verlauf der Reaktion erklären. Mit dem Reaktionsverlauf (4) kommt die Reaktionskette zum Abbruch, wodurch die Zwischenprodukte verschwinden.

Für eine polymolekulare Reaktion ist es notwendig: 1. dass die Moleküle zusammenstossen, 2. dass die Stosskomponenten, eine oder mehrere über einen gewissen Mindestenergieüberschuss über die mittlere Energie hinaus verfügen, und 3. dass (in gewissen Fällen) die Stösse auf eine ganz bestimmte geometrische Weise vor sich gehen sollen.

Man kann damit rechnen, dass der letzte Faktor (Punkt 3) eine um so grössere Rolle spielt, je komplexer die reagierenden Molekülen gebaut sind. Ein hoher Temperaturkoeffizient kann entweder auf einer hohen Aktivierungsenergie beruhen oder darauf, dass die Möglichkeiten für günstige Zusammenstösse (Punkt 3) grösser mit steigender Temperatur wird. Wir haben Grund dafür zu vermuten, dass der letzte Faktor eine wesentliche Rolle gerade bei der Reaktion der Eiweisskörper spielt. Der sehr grosse Temperaturkoeffizient der Eiweissdenaturierung lässt sich kaum durch hohe Aktivierungsenergien allein verstehen, denn dieser fällt, verglichen mit anderen Reaktionen, unwahrscheinlich hoch aus.

Zur Passivität des Chroms. IV[1]).

Das elektromotorische Verhalten des Chromamalgams.

Von

Erich Müller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 36.)

Während unter m-HCl kompaktes Chrom dauernd aktiv ist (bei 20°), befindet sich das Chromamalgam in einem dauernden periodischen Wechsel zwischen aktiv und passiv[2]).

Unter m-H_2SO_4 (20°) sind kompaktes Chrom und Chromamalgam normalerweise passiv. Ersteres kann durch schwache kathodische Polarisation dauernd aktiv gemacht werden, letzteres nur vorübergehend. Es kehrt stets in den dauernden passiven Zustand zurück. Das Amalgam kann auch durch blosses Schütteln aktiv gemacht werden, wobei der Rückgang in den passiven Zustand bei Gegenwart von Pulverchrom von periodischen Schwankungen begleitet ist.

Unter m-$HClO_4$ (20°) liegen die Verhältnisse ähnlich so, wie unter m-H_2SO_4, nur dass hier nur durch schwache Polarisation, und nicht durch blosses Schütteln, der vorübergehende passive Zustand herbeigeführt werden kann.

Starke kathodische Polarisation ruft beim Amalgam in allen drei Säuren Passivität hervor.

Die Aktivierungspotentiale liegen bei allen drei Säuren am Cr-Amalgam niedriger als am kompakten Chrom; ihre Reihenfolge bleibt aber in beiden Fällen die gleiche.

In einer früheren Mitteilung[1, III]) wurde eine neue Theorie der Passivität des Chroms gegeben. Die Veranlassung dazu war die Erkenntnis, dass eine grosse Zahl von neuen Erscheinungen durch

---

[1]) I. Müller, E. und Essin, O., Z. Elektrochem. **36** (1930) 963. II. Müller, E. und Schwabe, K., Z. Elektrochem. **37** (1931) 185. III. Müller, E., Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 67. [2]) Eine vorzügliche Zusammenstellung früherer Beobachtungen solcher periodischer Erscheinungen findet man in Kremann, R. und Müller, R., Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. Bd. I, S. 550 und Bd. II, S. 406.

Bei der von Wi. Ostwald beim Lösungsverlauf des Chroms in Säuren beobachteten periodischen, von ihm als „Schwingen des Chroms" bezeichneten Erscheinung handelt es sich nicht um einen Wechsel von aktiven und passiven Zuständen, sondern nur um den aktiven Zustand, bei dem die Wasserstoffentwicklung ihre Geschwindigkeit periodisch wechselt. Sie hat mit den hier beschriebenen Erscheinungen nichts zu tun, zumal sie wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Chroms zurückzuführen ist.

die bestehenden Theorien nicht gedeutet werden kann. Dieses gilt in erster Linie für die Oxydbedeckungstheorie, der ich selber mich früher angeschlossen hatte. Dass diese unhaltbar ist, lehrte erneut eine Untersuchung über das elektromotorische Verhalten des Chromamalgams, über die hier berichtet werden soll.

Quecksilber nimmt bekanntlich von kompaktem Chrom nur verschwindende Mengen auf, dagegen ziemlich beträchtliche, wenn man z. B. eine mit H_2SO_4 versetzte Chrom-(3)-sulfatlösung unter Zuhilfenahme eines Tondiaphragmas (zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes) an einer Quecksilberkathode elektrolysiert, wobei zunächst das grüne Cr-(3)-sulfat zu himmelblauem Cr-(2)-sulfat reduziert wird. Treibt man die Chromkonzentration zu hoch, so wird das Amalgam zähflüssig. Ich habe deshalb Amalgame benutzt, die etwa 0·3 Gewichtsproz. Cr enthielten, die vollständig leichtflüssig sind und sich äusserlich vom reinen Quecksilber nicht unterscheiden, nur dass sie die Eigentümlichkeit zeigen, mit der Zeit ein schwarzes Pulver auszusondern.

Dieses Pulverchrom ist, wenigstens zunächst, kein Oxyd, denn es löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff und hat pyrophore Eigenschaften. Immerhin könnte der Sauerstoff seine Entstehung begünstigen, indem er gelöstes Cr, das an die Oberfläche des Amalgams kommt, äusserlich oxydiert und so seine Vereinigung mit dem Quecksilber unterbindet.

Um zu entscheiden, ob eine und welche Rolle dem Sauerstoff zukommt, wurde zunächst etwas Amalgam in ein Reagensglas gefüllt und nach Verdrängen der Luft durch Wasserstoff dieses mit einem Gummistopfen verschlossen und unter Wasser aufbewahrt. Nach 1 Tag zeigte sich wenig schwarzes Pulver. Aber es konnte sein, dass dieses noch von der Herstellung herrührte, bei der nach Trennung des Amalgams vom Elektrolyten immer auf dem Amalgam etwas schwarzes Pulver schwimmt, welches mechanisch (durch Überstreichen mit Fliesspapier) nur unvollkommen zu entfernen ist.

Es wurde deshalb folgendermassen verfahren:

Ein Reagensglas wurde mit dem Amalgam zu $^1/_4$ beschickt, dazu ein gleiches Volumen m-H_2SO_4 gegeben, und dann sein oberes Ende zu einer Kapillare ausgezogen. Jetzt wurde 10 Minuten zu lebhaftem Sieden erhitzt und unter diesem die Kapillare abgeschmolzen. Etwa vorhandenes Pulverchrom ist beim Sieden in dieser

Säure aktiv und verschwindet vollständig. Das Glas wurde in der Kälte stehen gelassen. Schon nach 1 Tag erschien das schwarze Pulver, und nach 3 Tagen war der Meniscus des Amalgams reichlich mit ihm bedeckt. Beim Öffnen der Kapillare war in dem Gefäss starker Unterdruck — ein Zeichen gemeinsam mit der Beständigkeit des Pulvers, dass es bei niederer Temperatur in H_2SO_4 passiv ist.

Damit ist erwiesen, dass sich das Pulverchrom auch ohne die Gegenwart von Sauerstoff aus dem Amalgam aussondert. Aber dieses der Oxydation nicht ausgesetzte Pulverchrom verhält sich anders als das, welches sich auf einer trockenen Amalgamfläche an der Luft bildet. Es löst sich schnell in Salzsäure, was bei dem letzteren nur langsam erfolgt. Die Vorgänge sind in beiden Fällen verschieden. Das primär sich ausscheidende Chrompulver wird durch die Luft oxydiert und bei dem luftgeschützten ist der Vorgang:

$$Cr + 2\,HCl = CrCl_2 + H_2,$$

bei dem nicht geschützten:

$$Cr_2O_3 + 6\,HCl = 2\,CrCl_3 + 3\,H_2O.$$

In diesem Hinblick ist folgende Beobachtung von Interesse:

Die von den zahlreichen Versuchen herrührenden Amalgammengen wurden eines Tages in eine Flasche gesammelt. Sie wurden durch ein Filter gegossen, in welches mit einer Nadel ein Loch gestochen war, um möglichst das schwarze Pulver zurückzuhalten. Die Flasche wurde mit einem Glasstopfen verschlossen. Als diese nach längerer Zeit geöffnet wurde, um wieder eine Portion einzufüllen, leuchtete die ganze Flasche auf. Beim ersten Zusammengiessen der Reste war nur wenig Pulverchrom zugegen. Nachdem das mit der Zeit sich absondernde Pulverchrom den Luftsauerstoff nach Flaschenverschluss aufgezehrt hatte, entstand oxydationsgeschütztes mehr und mehr. Der beim Öffnen eindringende Sauerstoff fand in diesem eine so reiche Nahrung, dass die Temperatur dementsprechend anstieg.

Das Ziel der Untersuchungen war, das elektromotorische Verhalten des Amalgams gegen Säuren zu studieren, so wie ich es früher am kompakten Thermit- und Elektrolytchrom getan hatte. Die erst im Laufe der Versuche gewonnene Erkenntnis über die Rolle des Sauerstoffes liess mich eine ganze Versuchsreihe verwerfen, bei

der die Messungen zwar unter Wasserstoff ausgeführt wurden, bei denen aber dieser nicht besonders zwecks Entfernung der letzten Spuren Sauerstoff behandelt worden war.

Bei den neuen hier mitzuteilenden Versuchen (bei denen übrigens kein erkennbarer Unterschied in den Ergebnissen gegen die ersten festzustellen war), wurde folgendermassen verfahren:

In einen etwa 100 cm³ fassenden Glasbecher wurden 50 cm³ der betreffenden Säure gegeben. Der Becher wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, in dem sich mehrere Bohrungen befanden: Zur Aufnahme eines Gaszu- und -ableitungsrohres, eines Glasrohres, in welches ein kurzer Platindraht eingeschmolzen war, reichend bis zum Boden (als Stromzuleitung zum Amalgam), im übrigen mit *Hg* gefüllt, eines zweiten solchen Rohres, dessen eingeschmolzener Platindraht bis in die Mitte des Gefässes reichte (um das Amalgam kathodisch polarisieren zu können), eines Verbindungsrohres zur Normalelektrode und eines Füllrohres.

Der Wasserstoff, einer Bombe entnommen, passierte zunächst zwei Waschflaschen mit angesäuerter Permanganatlösung, dann ein auf Glühtemperatur erhitztes mit Kupfer gefülltes 50 cm langes Glasrohr, eine Waschflasche mit derselben Säure, wie im Messgefäss, das Messgefäss und einen Wasserverschluss.

Während nach Verdrängen der Luft der Wasserstoff durch die Säure perlte, wurde das frisch hergestellte Amalgam mitsamt dem Elektrolyten in einen Scheidetrichter gegeben, und dieser mit einem Stopfen geschlossen. Durch dessen Stiel wurde dann die gewünschte Menge Amalgam, meist 200 g, in ein Kristallisierschälchen abgelassen und hier mit Filtrierpapier bearbeitet, um eventuell noch anhaftende Feuchtigkeit und möglichst schwarzes Chrom zu entfernen. Danach kam es durch ein Trichterrohr in das Messgefäss, welches nun verschlossen wurde. Dieses tauchte ganz unter Wasser, um sicher zu sein, dass alles dicht war. Der Strom des Wasserstoffes wurde auf einige Blasen in der Minute reduziert und nach 5 Minuten mit der Messung der Spannung des Amalgams gegen die Normalelektrode ($Hg/HgCl_2$, n-KCl) begonnen. Dieses geschah nach Poggendorf mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument — absichtlich, damit bei Über- oder Unterkompensation keine stärkeren Ströme entstehen, die gerade beim Chrom für sein Verhalten von Einfluss sein können.

Versuche mit *m*-*HCl* (20° C).

Tabelle 1 zeigt die Potentialänderung des Amalgams über eine kurze Zeit.

Tabelle 1.

	Zu Beginn	nach Min.	1	7	18
π	−780		−700	−410	−400

Um diese Resultate zu verstehen, muss angefügt werden, dass der Zustand des Amalgams — ob aktiv oder passiv — nicht, wie beim kompakten Chrom, an dem Stattfinden oder Ausbleiben einer lebhaften Wasserstoffentwicklung erkannt werden kann. Wegen der hohen Überspannung ist diese am Amalgam in jedem Falle gering — ähnlich wie beim amalgamierten Zink. Die Aktivität zeigt sich rein äusserlich in mehr oder weniger zahlreichen Bläschen, die recht hartnäckig an der *Hg*-Oberfläche haften, die aber auch haften bleiben, wenn das Amalgam aus dem aktiven in den passiven Zustand übergeht. Ein sicheres Zeichen für Aktivität oder Passivität ist das Potential. Kompaktes Chrom zeigt unter Säuren im aktiven Zustand ein Potential von etwa — 800 mV, im passiven ein meist unter — 500 mV liegendes. Das reversible Wasserstoffpotential liegt in der hier benutzten Zählung bei — 280 mV.

Nach den oben gegebenen Zahlen ist das Amalgam also zunächst aktiv und geht von allein in den passiven Zustand über. Der Grund hierfür liegt darin, dass zu Beginn noch wenig Pulverchrom zu beobachten ist, welches aber bald verschwindet, und auch in der Folgezeit unter *HCl* nie mehr zu beobachten ist. Ich nahm zuerst an, dass dieser Passivzustand ein dauernder sei, weil bei weiteren in grösseren Intervallen ausgeführten Messungen über längere Zeit das Potential konstant gefunden wurde, bis einmal ein wesentlich höherer Wert auftrat. Jetzt wurden die Messungen sehr schnell hintereinander ausgeführt, und dabei zeigte sich, dass das Potential ziemlich regelmässigen periodischen Schwankungen unterworfen war, wie sie in Fig. 1 etwas schematisiert dargestellt sind.

Es handelt sich hier um ein Pendeln zwischen dem aktiven und passiven Zustand, welches sich tage- ja wochenlang fortsetzt, wahrscheinlich solange das Amalgam noch Chrom enthält. Die Gipfelpunkte der Kurve werden stossartig erreicht und sind infolgedessen schwer mit Genauigkeit festzulegen, weil so schnell nicht gemessen werden kann. Es sind hier die gefundenen Höchstwerte eingesetzt.

Der Stoss ins Aktive erfolgte etwa alle 9 Minuten. Der Aufenthalt darin betrug aber nur kurze Zeit gegenüber dem im passiven Zustand, so dass das Lösen des Chroms nur geringe Fortschritte machte und eine Grünfärbung der Salzsäure erst nach längerer Zeit zu beobachten war. Es dauert daher Wochen, bis durch Behandeln mit *m*-Salzsäure das Chrom aus dem Amalgam herauszubekommen ist. Der beobachtete Sprung beträgt nicht weniger als 340 mV.

Wurde das im passiven Zustand befindliche Amalgam von Hand geschüttelt, so ging es sofort mit einem Sprung auf −800 mV in den aktiven Zustand über, um aber in 1 Minute mit einem Rückgang auf −360 mV passiv zu werden und danach wieder zu pendeln.

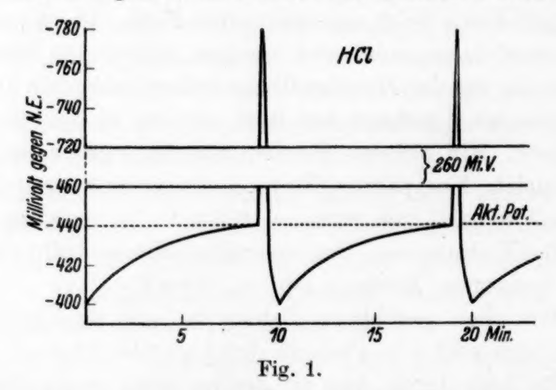


Fig. 1.

Interessant ist der Einfluss der kathodischen Polarisation im passiven Zustand. Beim kompakten Chrom konnte gezeigt werden, dass es dabei aktiv wird. Hier beim Amalgam kann man das Gleiche beobachten, wenn man nur einen kurzen Polarisationsstoss ausführt. Nach einem solchen springt das Potential auf −800 mV, um auf −360 zurückzukehren. Diese Rückkehr erfolgt mit einem kurzen Haltepunkt bei −520 mV in etwa 1 Minute, sofort aber beim Schütteln.

Lässt man dagegen die kathodische Polarisation auch nur $^1/_2$ Minute wirken, während der ein Potential von −1000 mV beobachtet wird, so wird danach das Amalgam „noch passiver", d. h. das Potential s i n k t auf −240 mV, geht langsam in die Höhe auf −380 mV, und hält sich hier ohne Pendeln 90 Minuten. Schütteln bringt jetzt wieder einen Sprung des Potentials auf −800 mV hervor. Zur Erklärung der Erscheinungen ist zunächst auf folgendes hinzuweisen:

1. Da sich das Amalgam, dessen Potential gemessen wurde, unter Wasserstoff befand, könnte man daran denken, dass dieser ausschliesslich potentialbestimmend ist. Das ist aber nicht der Fall, denn die gemessenen Werte liegen sämtlich unedler als das reversible Wasserstoffpotential, was ein sicheres Zeichen dafür ist, dass sich das Chrom elektromotorisch betätigt.

2. Ich habe nachgewiesen, dass das kompakte Chrom nur dann aktiv wird, wenn es eine negative Beladung von bestimmtem Betrage erhält und diese Beladung als Aktivierungspotential bezeichnet. Dieses ist bei den verschiedenen Säuren verschieden. Bei *m-HCl* z. B. liegt es bei ~ -500 mV bei 0°. Es ist bei sämtlichen Säuren unedler (negativer), als das reversible Wasserstoffpotential.

3. Das Potential des kompakten Chroms wird in jeder Säure mit der Zeit von allein langsam negativer. Es erfährt also eine Selbstpolarisation — offenbar von Lockerstellen aus. Treibt diese Selbstpolarisation das Potential bis zum Aktivierungspotential, dann wird die gesamte Oberfläche aktiv, wenn nicht, dann bleibt sie passiv. Ersteres wird unter *m*-Säuren und bei 20° C nur bei der Salzsäure beobachtet.

4. Unter Säuren, unter denen durch Selbstpolarisation das Aktivierungspotential nicht erreicht wird, gelingt das durch kathodische Polarisation auf das Aktivierungspotential. Deshalb kann man durch letztere in fast allen *m*-Säuren das Chrom aktiv machen.

5. Durch schnelles Reiben des kompakten Chroms kann man die Zahl der Lockerstellen vermehren und dadurch die Selbstpolarisation über das Aktivierungspotential heben und damit aktivieren.

6. Die Erreichung des Aktivierungspotentials durch Selbstpolarisation bedarf bei Salzsäure einer mehr oder weniger langen Zeit.

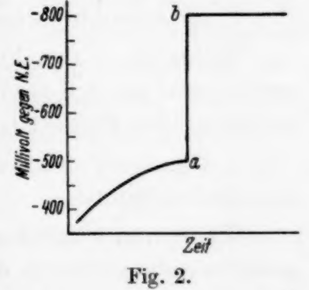


Fig. 2.

Verfolgt man das Potential des kompakten Chroms nach dem Eintauchen in *m-HCl* bei niedriger Temperatur, so ist der Gang schematisch der folgende (Fig. 2).

Das Potential steigt in einer Vorperiode langsam bis zum Aktivierungspotential *a* — bis dahin ist das Chrom passiv —, springt dann auf *b* und hält sich dort auf seinem Wert, indem von da ab Aktivität — lebhafte und andauernde Wasserstoffentwicklung — beobachtet wird.

Beim *Cr*-Amalgam liegen die Dinge, wie Fig. 1 lehrt, zu Beginn ebenso. Das Potential steigt zunächst allmählich an, um nach Erreichung eines bestimmten Wertes zu springen. Das Aktivierungspotential liegt aber hier am Amalgam niedriger, etwa bei —440 mV gegen —500 mV am kompakten *Cr*. Und während bei letzterem das mit dem Sprung erreichte Potential — die Aktivität — erhalten bleibt, kehrt es beim Amalgam sofort wieder unter Passivwerden zurück.

Der Grund für diesen Unterschied ist folgender:

Beim kompakten *Cr* wie beim Amalgam sind es zunächst nur einige wenige bevorzugte *Cr*-Atome der Oberfläche, die der Ionisation unterliegen. Steigt die dadurch bedingte Beladung über das Aktivierungspotential, so werden auch die anderen *Cr*-Atome der Oberfläche ionisiert und wird eine plötzliche sehr starke Beladung hervorgerufen. Der jetzt in grösserem Umfang einsetzende Vorgang

$$Cr + 2\,H^+ = Cr^{2+} + H_2$$

vollzieht sich in zwei Teilen

$$1.\ Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2\ominus$$

$$2.\ 2\ominus + 2\,H^+ = H_2.$$

1. Erfolgt momentan und polarisiert,

2. als Kurzschlussvorgang, gebraucht Zeit und depolarisiert.

Während 1. das Potential auf das Chrompotential zu heben sucht, sucht es 2. auf das Wasserstoff-Molarisierungspotential herunterzuziehen (das Potential, bei dem der Vorgang

$$2\,H^+ + 2\ominus = H_2\text{-Gas}$$

stattfinden kann).

Wenn nun beim Amalgam nach Erreichung des Aktivierungspotentials die gerade in der Oberfläche befindlichen *Cr*-Atome durch Vorgang 1 verschwinden, so bedarf es der Zeit, bis wieder neue dahin gelangen. Gelingt es dem Vorgang 2, während dieser Zeit das Potential unter das Aktivierungspotential herabzureissen, so werden nun die neu in die Oberfläche tretenden Chromatome dem Vorgang 1 nicht unterliegen können, weil dazu eine Spannung nötig ist, die oberhalb des Aktivierungspotentials liegt. Das Chromamalgam ist passiv, und es muss erst langsam durch Selbstpolarisation von Lockerstellen aus das Aktivierungspotential wieder erarbeitet werden. So liegen die Verhältnisse bei der Salzsäure.

Gelingt es aber dem Vorgang 2 nicht, in der Zeit, in der die nach 1. verschwindenden *Cr*-Atome in der Oberfläche ergänzt werden, das Potential unter das Aktivierungspotential zu bringen, so sind die neu in die Oberfläche tretenden *Cr*-Atome aktiv, weil an der Oberfläche die Beladung oberhalb des Aktivierungspotentials liegt. In diesem Falle wird das durch den Vorgang 2 gesenkte Potential sich sofort wieder heben, ohne dass es erst der Zeit einer Selbstpolarisation bedarf. Dann ist wenigstens beim Amalgam ein schnelles Auf- und Abpendeln des Potentials zu erwarten, wie es in der Tat bei Schwefelsäure und Überchlorsäure festgestellt werden konnte (siehe weiter unten).

Beim kompakten Chrom ist von einer Verarmung der *Cr*-Atome in der Oberfläche nicht die Rede. Wenn hier einmal das Aktivierungspotential erreicht ist, dann ist der Vorgang 1 von solcher Geschwindigkeit, von so schneller Folge, dass die Depolarisation durch Vorgang 2 ganz in den Hintergrund tritt und das *Cr*-Potential sich dauernd erhält.

Was nun die Erscheinungen bei der kathodischen Polarisation des Amalgams anlangt, so liegen die Dinge folgendermassen:

Wenn wir das Amalgam schwach, d. h. nur soweit durch einen Stoss polarisieren, dass eben das Aktivierungspotential erreicht wird, dann werden danach wieder sämtliche in der Oberfläche befindlichen Chromatome aktiviert. Das Potential wird bis zum *Cr*-Potential steigen, aber sofort wieder absinken, weil Vorgang 1 wegen der vernutzten Oberflächenatome aufhört und 2 depolarisiert. War aber der Polarisationsstoss so stark, dass die kathodische Polarisation über das Chrompotential führte, dann wird der Vorgang 1 unterbunden.

Denn wenn an irgendeiner Stelle der Oberfläche ein Chromatom nach

$$Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2\ominus$$

in Lösung treten würde, würde dieser Vorgang bei der hohen kathodischen Spannung wieder rückgängig gemacht werden. Nach einer solchen starken Polarisation muss also der Vorgang 2 zu edlen Potentialen, zur Passivität, führen.

Der Einfluss des Schüttelns ist ziemlich kompliziert. Im allgemeinen zeigt sich bei *HCl*, dass, wenn das Chromamalgam einige Zeit passiv gewesen ist (geringe *H*-Beladung), Schütteln das Potential verunedelt — negativer macht —, bis zur Aktivität. Während der

Passivzeit hatte sich die Amalgamoberfläche mit passiven *Cr*-Atomen aufgefüllt. Das Schütteln bewirkt eine Vermehrung der Lockerstellen — ähnlich wie das Reiben beim kompakten Chrom — und dadurch steigt die Selbstpolarisation bis zum Aktivierungspotential.

Schüttelt man aber kurz nach Erreichung des aktiven Zustandes, so erfolgt eine beschleunigte Veredelung — ein Positiverwerden des Potentials. Die *Cr*-Atome in der Oberfläche sind bei der Aktivität aufgebraucht, daher auch die Lockerstellen gering, und der Einfluss des Schüttelns beschränkt sich wesentlich auf eine Beschleunigung des Vorganges

$$2H^+ + 2\ominus \rightarrow H_2\text{-Gas},$$

indem das Gas von der Oberfläche entfernt wird.

Versuche in *m*-Schwefelsäure (20° C).

Die Schwefelsäure unterscheidet sich von der Salzsäure dadurch, dass sie — wenigstens in molarer Konzentration — auf kompaktes Chrom monatelang ohne Einwirkung ist. Es rührt das daher, dass ihr Aktivierungspotential höher liegt (—590 mV) als bei der *HCl* (—500 mV), so dass es durch Selbstpolarisation nicht erreicht wird. Aus den Versuchen geht hervor, dass das Aktivierungspotential auch der H_2SO_4 beim Chromamalgam wesentlich niedriger liegt (etwa —480 mV), als beim kompakten Chrom. Solche Potentiale können gelegentlich durch Selbstpolarisation erreicht werden, wie wir bei der Überchlorsäure beobachten. Daher man in seltenen Fällen bei frischem Amalgam zu Beginn Aktivität beobachten kann, die sich aber nicht lange hält.

Gewöhnlich ist das *Cr*-Amalgam unter *m*-H_2SO_4 passiv. Ein Beispiel für den zeitlichen Potentialgang findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

	Zu Beginn	nach Min.	2	7	20	27	50	51	60
π	—460		—340	—320	—356	—360	—380	—460	—460

Das Amalgam blieb passiv. Das durch Selbstpolarisation erreichte Grenzpotential von —460 mV ist aber so nahe dem Aktivierungspotential des Amalgams gelegen (480 mV), dass durch Schütteln wegen der dadurch vermehrten Lockerstellen — wie bei der *HCl* — dieses erreicht wird und Aktivität eintritt. Das Potential springt auf —800 mV, geht aber aus den bei der Salzsäure erörterten Gründen wieder zurück auf Passivpotentiale. Dieser Rückgang kann

bei der H_2SO_4 in seiner Form sehr verschieden gefunden werden. Er hängt nämlich von der Menge des vorhandenen Pulverchroms ab. Dieses bildet sich ja im passiven Zustand mehr und mehr, und daher macht es einen Unterschied, wie sich das Amalgam nach dem Schütteln verhält, ob es vor dem Schütteln lange oder kurze Zeit im passiven Zustand verharrte. War es nur kurz passiv (wenig Pulverchrom), so sinkt das Potential nach dem beim Schütteln erreichten Aktivwert schnell auf Passivwerte, war es lange passiv (viel Pulverchrom), so treten Erscheinungen auf, wie sie Fig. 3 angenähert wiedergibt. Es treten bis zum Erreichen der dauernden Passivität zunächst schnelle (Zone a), dann langsamer (Zone b) werdende Pendelerscheinungen auf.

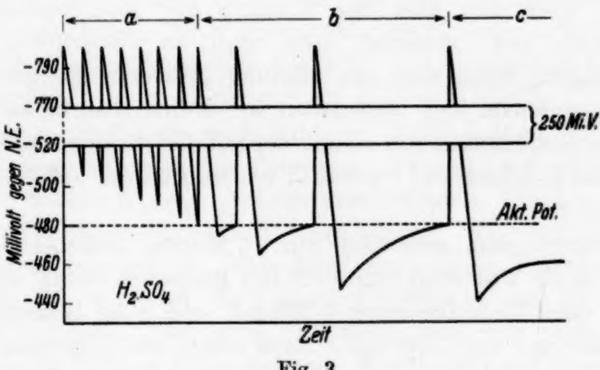


Fig. 3.

Der Grund ist der, dass bei der Aktivierung durch Schütteln nicht nur das Amalgam, sondern durch dieses auch das mit dem Amalgam in Berührung befindliche Pulverchrom aktiviert wird. Während nun das Amalgam, da seine *Cr*-Atome in der Oberfläche durch ihre Betätigung in der Aktivzeit verschwunden sind, passiv wird, bleibt das Pulverchrom aktiv. Es kann zwar wegen seiner geringen Menge das Potential des Amalgams nicht auf dem *Cr*-Potential halten, wohl aber den depolarisierenden Vorgang

$$2H^+ + 2\ominus = H_2$$

daran hindern, das Potential unter das Aktivierungspotential zu senken. Infolgedessen finden die neu in die Oberfläche tretenden *Cr*-Atome sofort eine Spannung vor, unter der sie aktiv sind. Die Zeit zwischen den einzelnen Sprüngen ist vermutlich die zur Diffusion in die Oberfläche benötigte. Dabei verschwindet aber mit der Zeit

die Menge des Pulverchroms und seine den Sturz hemmende Wirkung. Das Minimum sinkt mehr und mehr (Zone a), und wenn es unter das Aktivierungspotential gelangt ist, dann muss erst wieder durch die Zeit beanspruchende Selbstpolarisation das Potential auf das Aktivierungspotential gehoben werden, ehe ein erneuter Sprung zum Chrompotential erfolgen kann (Zone b, Fig. 3). Zu dieser Selbstpolarisation mag das Pulverchrom mit seinen letzten Resten behilflich sein. Seine in dieser Richtung liegende Hilfe wird aber mit seinem Aufbrauch immer geringer, und es kommt ein Moment, wo die Selbstpolarisation allein nicht mehr zum Aktivierungspotential führt (Zone c, Fig. 3). Das Amalgam hat sich ausgeschwungen, ist passiv geworden und bleibt es. Das Potential ist konstant (—440 bis —460 mV).

Jetzt setzt sich aber der Vorgang der Ausscheidung neuen Pulverchroms fort. Schüttelt man dann, so wiederholen sich die Erscheinungen, wenn eine zur Bildung grösserer Mengen Pulverchrom hinreichende Zeit verstrichen ist. Führt man einen kathodischen Polarisationsstoss von aussen her auf das passive Amalgam aus, so steigt das Potential auf —800 mV, um bald wieder auf $\sim$ —470 mV abzusinken.

Polarisierte man aber auch nur $^1/_2$ Minute, wobei während der Polarisation ein Potential von —920 mV gemessen wurde, so war das Potential nach Unterbrechung —260 mV und stieg langsam wieder an, in 5 Minuten auf —390 mV. Nach einem nun folgenden kurzen Polarisationsstoss lag es bei —740 mV und fiel in 1 Minute auf —480 mV.

Die Schwingungen in der Zone a erfolgen so schnell, dass sich ihre Grenzen nur ungefähr bestimmen lassen. Für die Konstruktion der Fig. 3 wurden die gemessenen Höchstwerte eingesetzt. Die Perioden betragen etwa 1 bis $1^1/_2$ Minuten.

Versuche mit *m*-Überchlorsäure (20° C).

Gegen kompaktes Chrom verhält sich *m*-$HClO_4$ wie *m*-H_2SO_4. Sie vermag auch bei monatelanger Berührung mit demselben keine Aktivierung herbeizuführen. Denn das Aktivierungspotential liegt noch höher (—630 mV). Beim Amalgam ist dasselbe (wie bei den anderen Säuren) zwar wesentlich tiefer (bei $\sim$ —530 mV), aber immer noch höher als das des Amalgams in *m*-H_2SO_4 ($\sim$ —480 mV). Dadurch kommt der Unterschied im elektromotorischen Verhalten des Amalgams in $HClO_4$ einerseits, in HCl und H_2SO_4 andererseits zustande.

Tabelle 3 enthält eine Messung des zeitlichen Fortschrittes der Selbstpolarisation eines frisch hergestellten Chromamalgams unter *m*-$HClO_4$.

Tabelle 3.

Zu Beginn	nach Min. 12	18	25	30	45	65	77	90
π −320	−380	−400	−420	−440	−460	−490	−490	−490

Ein Pendeln des Potentials, d. h. ein periodischer Wechsel des Aktiv- und Passivzustandes, war während dieser Zeit nicht festzustellen, auch noch nach 2 Tagen nicht, über welche sich das Potential auf −490 mV konstant hielt. Dieses scheint das Molarisierungspotential des Wasserstoffes zu sein, über welches hinaus die Selbstpolarisation nicht führen kann, und das Aktivierungspotential liegt hier höher als dieses. Daher kommt es, dass auch ein kräftiges Schütteln und der dadurch gegebene Zuwachs an Lockerstellen keine Aktivität hervorruft — im Gegensatz zur HCl und H_2SO_4.

Dagegen tritt stets nach kurzem kathodischen Polarisationsstoss mit einem Sprung des Potentials auf −810 mV Aktivität auf, die — wie bei der H_2SO_4 — wieder verschwindet. Die Art, wie dieses geschieht, ist ausserordentlich mannigfaltig. Ob viel oder wenig Pulverchrom zugegen ist: Stets führt ein kurzer Polarisationsstoss auf −810 mV, während nach etwa $1^1/_2$ Minute das Potential auf −500 mV absinkt. Dies aber nur, wenn sich vor dem Stoss das Messgefäss in völliger Ruhe befand. Wurde aber vor dem Polarisationsstoss geschüttelt, so rief dieser zwar wieder einen Sprung auf −810 mV hervor, aber nunmehr ging das Absinken langsam vor sich. Und für die Form dieses langsamen Abstieges ist die Menge des Pulverchroms bestimmend.

Ist wenig Pulverchrom zugegen, dann erfolgt der Abfall nach Fig. 4 $m-n-v$[1]), ist viel zugegen, dann nach $m-n-i-o-r$. Im ersten Falle (nach kurzer Passivität) folgt also einem pendelfreien stetigen Abstieg ein jäher ins passive Gebiet; im zweiten ist der kontinuierliche Abstieg (Zone d) von einem bestimmten Potential i ab von schnellen Pendelbewegungen begleitet (Zone a). Bei einem Versuche, bei dem vor dem ausgeführten Schütteln und Polarisieren das Amalgam 6 Tage in Ruhe gestanden und sich deshalb viel Pulver-

[1]) Die senkrechten Striche in Fig. 4 auf der Strecke $i-o$ sollen nur das Stattfinden von Potentialsprüngen andeuten. Ihre Entfernung ist in dem Massstab der Zeichnung nicht etwa die Periode, denn diese beträgt nur $1^1/_2$ Minute.

chrom ausgeschieden hatte, dehnte sich die Pendelzone a etwa 100 Minuten aus. Bei anderen Versuchen, nach weniger langer Passivzeit, brach die Pendelzone früher an einer Stelle der Zone a durch einen Sturz ins passive Gebiet ab.

Diese Pendelzone a entspricht ganz der Zone a bei der Schwefelsäure (Fig. 3) und findet dieselbe Erklärung. Die Perioden sind auch scheinbar von derselben Dauer, 1 bis $1^1/_2$ Minute. Ob sich an die Zone a der Schwingungen mit kleiner Periode noch eine mit grösserer Periode (wie bei H_2SO_4, Zone b) anschliesst, konnte ich nicht mit Sicherheit feststellen. Anzeichen dafür waren vorhanden. Jedenfalls herrscht nach dem Ausschwingen dauernde Passivität. Ein dauerndes Pendeln, wie bei der Salzsäure, tritt nicht auf.

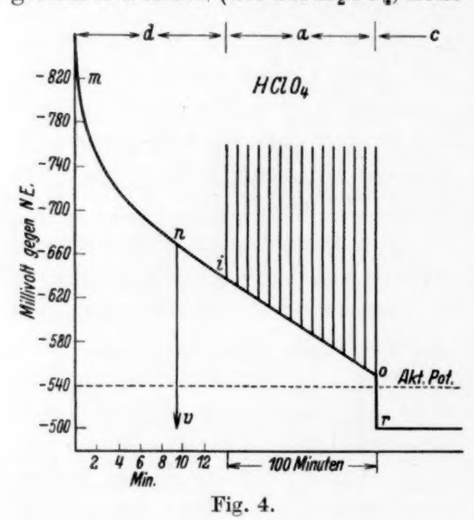


Fig. 4.

Während der Pendelzeit verschwindet — wie bei H_2SO_4 erwähnt — das Pulverchrom, soweit es mit dem Amalgam in Berührung und nicht in der Säure suspendiert ist. Hat man das Amalgam sich ausschwingen lassen und gibt alsbald wieder einen Polarisationsstoss, so steigt das Potential wie immer auf −810 mV und sinkt nun gemäss Linie *m*—*n*—*v* (Fig. 4), ab, da es an Pulverchrom mangelt.

Merkwürdig ist, dass nach dem Polarisationsstoss der langandauernde pendelnde Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand bei Gegenwart von viel Pulverchrom nicht erfolgt, wenn vor dem Stoss nicht geschüttelt wurde, sondern dass dann ein schneller Übergang stattfindet. Da dieses auch — trotz vorherigen Schüttelns — bei Gegenwart von wenig Pulverchrom der Fall ist, so liegt es nahe, anzunehmen, dass das Pulverchrom nach seiner Entstehung ausser Kontakt mit dem Amalgam kommt, indem es sich oder das Amalgam mit Wasserstoff überzieht, und dass dieser Kontakt erst durch Schütteln herbeigeführt wird. Vor dem Schütteln würde also das Verhalten des Amalgams selber, nach dem Schütteln das des in Berührung mit Pulverchrom befindlichen Amalgams

beobachtet werden. Dafür spricht die Wahrnehmung, dass nach langer Passivzeit das Amalgam ausser mit dem Pulverchrom mit zahlreichen Bläschen bedeckt ist, die beim Schütteln restlos verschwinden.

Dadurch würde auch die sonst schwer verständliche Zone d des pendellosen Abfalles sich so erklären lassen, dass während desselben das Amalgam so vollständig mit Pulverchrom bedeckt ist, dass es nur als Stromzuleitung für letzteres dient, sich selbst also gar nicht elektromotorisch betätigt. Erst wenn so viel vom Pulverchrom verschwunden ist, dass ein Teil des Amalgams freigelegt wird, tritt auch seine Mitwirkung, die sich durch das Pendeln kenntlich macht, in die Erscheinung.

Auch bei der Überchlorsäure ruft nur die kathodische Stosspolarisation Aktivität hervor, während kurze Zeit andauernde Polarisation über das Chrompotential das Potential zu passiven Werten führt.

Die hier gegebene Erklärung der beobachteten Erscheinungen, die im einzelnen noch ergänzungsbedürftig sein mag, weil die quantitative Verfolgung der Erscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Chroms im Amalgam und von der Menge des Pulverchroms zur Zeit auf unüberwindliche Schwierigkeiten stösst, basiert einzig und allein auf der experimentell festgestellten Tatsache, dass zur Aktivierung des Chroms unter Säuren ein bestimmtes Potential nötig ist, welches von der Natur der Säure abhängt. Ohne meine Theorie über diese Notwendigkeit heranzuziehen, erkennt man, dass die Theorie, welche die Passivität des Chroms in Säuren auf die schützende Bedeckung mit einer oxydischen Deckschicht zurückführt, mit den beobachteten und hier beschriebenen Erscheinungen im Widerspruch steht. Mag sein, dass das kompakte Chrom und meinetwegen auch das *Cr*-Amalgam an der Luft mit einem schützenden Oxyd überzogen ist. Wenn aber einmal unter Säure Aktivität eingetreten, also das Oxyd entfernt ist, dann müsste das *Cr* aktiv bleiben und könnte nicht von allein bei Ausschluss von Sauerstoff wieder passiv werden. Es müsste sich bei den Pendelerscheinungen andauernd Oxyd bilden und lösen, was eine Unmöglichkeit ist.

Herr W. J. Müller, ein Verfechter dieser Deckschichttheorie, bemerkt zu meiner Feststellung, dass zur Aktivierung des kompakten Chroms durch kathodische Polarisation ein bestimmtes Potential erreicht werden muss: „Die Aktivierung durch kathodische Wasser-

stoffentwicklung kann im Anschluss an analoge Versuche von MACHU und mir am Eisen auf mechanische Lockerung der oxydischen Deckschicht durch den in den Poren (dieser) am Metall entwickelten Wasserstoff erklärt werden."[1])

Dem widerspricht direkt die Tatsache, dass das *Cr*-Amalgam nur durch schwache Polarisation aktiv wird, durch starke aber gerade passiv. Und bedeutet das Schütteln des Amalgams unter m-$HClO_4$ nicht auch eine mechanische Lockerung einer eventuell vorhandenen Deckschicht? Und doch wird es dabei nicht aktiv.

Und schliesslich muss doch die mechanische Lockerung durch kathodische Entwicklung von Wasserstoff um so stärker sein, je intensiver diese ist. Eben bevor bei allmählich gesteigerter kathodischer Polarisation am kompakten Chrom Aktivität eintritt, also nach der Auffassung von W. J. MÜLLER die Lockerung der vermeintlichen Deckschicht erfolgt, wurde nach mitgeteilten Versuchen[2]) der Wasserstoff mit folgender Intensität (ausgedrückt in Milliampere) entwickelt:

Bei kathodischer Polarisation in	$2H^+ - 2\ominus = H_2$ in mA		Temp. °C
	Thermit-*Cr*	Elektrol.-*Cr*	
m-HCl	0·02	0·017	0
m-HF	0·015	0·018	15
m-HBr	0·035	0·025	15
m-H_2SO_4	0·08	0·055	15
m-$HClO_4$	0·27	0·190	15
m-H_3PO_4	noch nicht bei 14·0	0·27	15

Warum bedarf denn die oxydische Deckschicht, um mechanisch gelockert zu werden, in $HClO_4$-Lösung die zehnfache Intensität der Wasserstoffentwicklung wie in HF-Lösung? Und in Phosphorsäurelösung tritt am Thermitchrom, trotzdem an ihm mit 14 mA Wasserstoff entwickelt wird, keine Aktivität ein. Warum wird hier nicht, wie in HF-Lösung, die Deckschicht zerstört, wo die Wasserstoffentwicklung fast tausendmal so intensiv ist?

[1]) MÜLLER, W. J., Z. Elektrochem. **37** (1931) 328. [2]) MÜLLER, E. und SCHWABE, K., Z. Elektrochem. **37** (1931) 185.

Dresden, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule. April 1936.

Reaktionsgefässe mit veränderlichem Rauminhalt.

Von

Ludwig Ramberg.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 36.)

Es werden Glasgefässe mit veränderlichem Rauminhalt beschrieben, welche bequemes Arbeiten mit Lösungen ermöglichen, die leichtflüchtige oder luftempfindliche Stoffe enthalten.

Bei gewissen chemischen Arbeiten, insbesondere bei solchen mit Lösungen, die sehr leichtflüchtige Bestandteile enthalten, ist es erwünscht, über geschlossene Gefässe mit willkürlich veränderlichem Rauminhalt zu verfügen. Ein solches Gefäss soll sich zwecks Vermeidung von Konzentrationsveränderungen mit der betreffenden Flüssigkeit restlos ohne Ausbildung einer Gasphase füllen lassen; ferner soll es die Entnahme von Proben zur Analyse oder für sonstige Untersuchung durch Veränderung seines Rauminhalts gestatten, wobei es immer restlos mit Flüssigkeit gefüllt zu bleiben hat.

Vor bald 40 Jahren habe ich ein derartiges Gefäss beschrieben[1]), das bei der reaktionskinetischen Untersuchung der Bromierung gewisser organischer Verbindungen in wässeriger Lösung angewandt wurde. Dieser einfache Apparat, der im wesentlichen aus zwei grossen, möglichst genau ineinander passenden und mit einem breiten Gummiband abgedichteten Reagenzrohren bestand, bewährte sich ziemlich gut und gestattete es, darin eine Bromlösung einige Tage lang bei 20° C ohne nachweisbaren Bromverlust aufzubewahren. Die Wirksamkeit des Apparates beruht offenbar hauptsächlich darauf, dass die Diffusion in der kapillaren Flüssigkeitsschicht zwischen den beiden Rohren nur langsam erfolgt.

Die im Laufe der letzten Zeit gemachten Fortschritte auf dem Gebiete der Glasbearbeitung ermöglichen es derzeit, zylindrische Glasrohre mit fast derselben Genauigkeit wie Metallrohre zu schleifen. Damit sind die Voraussetzungen für eine wesentliche Verbesserung des alten Apparates gegeben.

---

[1]) Diese Zeitschrift **34** (1900) 563. Der Apparat ist unter der Bezeichnung „RAMBERGsches Gefäss" auch in STÄHLERS Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie **3** (1914) 1340 beschrieben.

In Fig. 1 ist der Durchschnitt eines solchen verbesserten Reaktionsapparates dargestellt, der nach meiner Angabe vom Glaswerk Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Th. hergestellt wird. Die innere bzw. äussere Fläche der beiden zylindrischen Gefässe *A* und *B* ist geschliffen, so dass die beiden Gefässe genau ineinander passen, sich aber ohne nennenswerte Reibung gegenseitig verschieben lassen. Die Schliffe sind in der Tat mit solcher Genauigkeit ausgeführt, dass beinahe Gasdichtigkeit erreicht wird. Der obere Teil des äusseren Gefässes bildet einen erweiterten „Kragen", der zur Aufnahme von durch den Schliff empordringender Flüssigkeit (siehe diesbezüglich weiter unten) vorgesehen ist. Zwecks Verhinderung der Ansammlung von Luftblasen unter dem Boden des inneren Gefässes ist dieser schwach nach innen eingezogen. Von der Mitte dieses Bodens geht ein schmales Glasrohr *C* aus (lichte Weite etwa 3 mm), an das sich oben ein Hülsenschliff Nr. 5 (*D*) anschliesst. In der Regel ist das Rohr *C* durch einen im Hülsenschliff passenden Glaskonus geschlossen. Bei Entnahme einer Probe wird der Stopfen durch eine Pipette ersetzt, die oberhalb ihrer Auslaufspitze einen Kernschliff besitzt (*G*). Durch Druck nach abwärts auf das innere Gefäss wird Flüssigkeit in die Pipette gedrückt. (Bei kinetischen Untersuchungen ist vor dem Einsetzen der Pipette in den Hülsenschliff die im Rohr *C* stehende Flüssigkeit herauszudrücken, da sie zufolge etwaiger Temperaturunterschiede andere Konzentration als die Hauptmenge der Lösung besitzen kann.) Am oberen Teil des Rohres *C* ist zur Aufnahme der bei Handhabung des Apparates aus der oberen Mündung des Rohres ausfliessenden Flüssigkeit ein Becher (*E*) angeschmolzen. Zur Abstützung des Rohres *C* bei seitlicher Beanspruchung sind an den Becher *E* drei Warzen (*F*) angeschmolzen, welche nahe an die Innenwandung von *B* heranreichen. Dieser Becher bildet eine verhältnismässig wichtige Einrichtung am Apparat; bei Nichtvorhandensein des Bechers würde

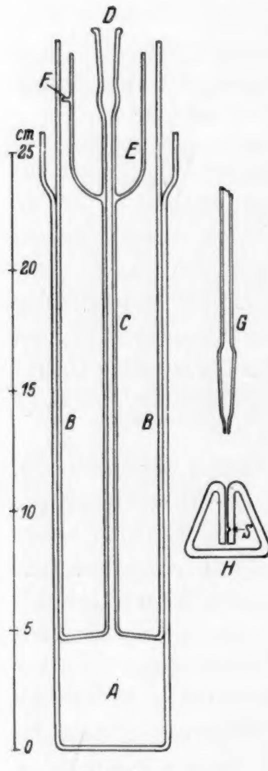


Fig. 1.

sich nämlich bei *D* überfliessende Lösung im unteren Teil des Gefässes *B* ansammeln und durch Verdampfung die Genauigkeit der Temperierung der zwischen *A* und *B* eingeschlossenen Lösung ungünstig beeinflussen.

Die Zylinderschliffe sind natürlich nicht vollständig dicht und nicht gleich gut bei allen Exemplaren. Man übt daher bei Benutzung des Apparates mit Hilfe einer an einem Stabe verschiebbaren, etwas federnden Klemme (siehe Fig. 2), die von Zeit zu Zeit nachgestellt wird, einen geeigneten Druck auf das innere Gefäss aus (was besonders dann wichtig ist, wenn der Apparat schon anfänglich oder zufolge der Probeentnahmen so wenig Flüssigkeit enthält, dass das innere Gefäss auf der Lösung schwimmt). Zufolge dieses Druckes stellt sich in der kapillaren Flüssigkeitsschicht zwischen den beiden Zylindern eine langsame Strömung nach oben ein. Der dadurch bedingte geringfügige Verlust an Lösung ist meistens belanglos, bildet aber andererseits eine Bedingung für die Effektivität des Apparates; wenn nämlich die Strömung in der kapillaren Schicht grössere Geschwindigkeit besitzt als die durch Verdampfung gelöster Stoffe an der freien Flüssigkeitsoberfläche verursachte Diffusion, so sind Konzentrationsveränderungen durch diese Verdampfung in der Hauptmenge der Lösung offenbar ausgeschlossen. Bei Apparaten mit guten Zylinderschliffen ist der erforderliche Flüssigkeitsverlust für diese Strömung ganz unbeträchtlich, nämlich etwa 1 cm³ oder weniger je Tag; einzelne Apparatexemplare lecken stärker und eignen sich dann nur für kurze Versuchsdauern.

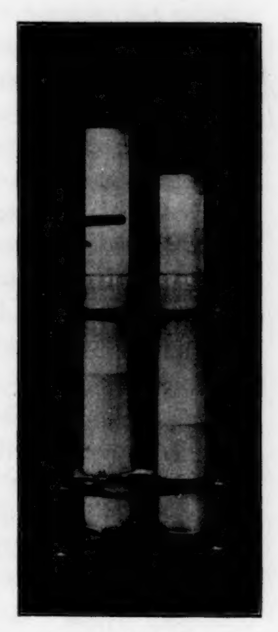


Fig. 2.

Der Apparat wird bei Benutzung geeigneterweise in einem Gestell von der in Fig. 2 gezeigten Form angebracht. Das Gestell besitzt Stäbe zur Befestigung der obengenannten Klemmen. Wenn man bei konstanter Temperatur arbeiten will, wird das Gestell in einem Thermostaten angebracht, der vorteilhafterweise mit einem Deckel und einem daraufstehenden, abnehmbaren zylindrischen „Turm“ mit stumpfkegeligem Dach, der die oberen Teile des Apparates umgibt, ver-

sehen ist. Dadurch wird die Temperierung erleichtert und ausserdem, was oft nötig ist, Lichtabschluss erzielt.

In den meisten Fällen ist es wünschenswert, die eingeschlossene Flüssigkeit unmittelbar nach Füllung und Zusammenbau des Apparates gründlich durchmischen zu können. Dies liesse sich natürlich durch eine elektromagnetische Anordnung bewerkstelligen; das folgende, bedeutend einfachere Verfahren ist jedoch in der Regel vollständig hinreichend. Vor Zusammenbau des Apparates wird in das Rohr *C* ein schmaler (Durchmesser etwa 2 mm), sich unten verjüngender Glasstab eingeführt, dessen Spitze bei *S* (siehe Fig. 1) in das Dreieck *H* eingespannt wird. Das aus einem 2 bis 3 mm starken Glasstab geformte Dreieck federt genügend um guten Sitz auf dem verjüngten Ende des dünnen Stabes zu gewährleisten. Der Apparat wird dann zusammengebaut, worauf man durch Auf- und Abbewegen des Glasstabes umrühren kann. Schliesslich zieht man den Glasstab fest nach oben, wobei das Dreieck abgestreift wird und auf den Boden des Gefässes *A* fällt.

Um die Brauchbarkeit dieses Apparates zu beleuchten, werden nachfolgend einige Ergebnisse von Versuchen mit verschiedenen Exemplaren angeführt. Bei den Versuchen wurden die Apparate mit wässerigen Lösungen variierender Konzentration an Brom und Bromwasserstoff beschickt und im Thermostaten aufbewahrt. Zeitweilig wurden dann in der oben beschriebenen Weise Proben (10 cm³) entnommen und in Jodkaliumlösung einlaufen gelassen, worauf das in Freiheit gesetzte Jod mit einer Thiosulfatlösung geeigneten Titers bestimmt wurde. Der Titer der Thiosulfatlösung wurde im Laufe der Versuche mit einer Jodatlösung überprüft. In der folgenden Tabelle bezeichnet Nr. die laufende Nummer des Versuches und *A* die Nummer des Apparates; *t* ist die Temperatur in °C, *Z* die Versuchsdauer in Tagen, *C* die in Mol Br_2 je Liter ausgedrückte ungefähre Konzentration des titrierbaren Broms und *n* die Normalität der Bromwasserstoffsäure, in der das Brom gelöst wurde ($n = 0$ bedeutet

Nr.	A	t	Z	C	n	V_0	V_z
1	3	18	9	0·1	0·5	19·03	19·03
2	1	25	14	0·1	0·5	19·22	19·22
3	3	25	30	0·01	0·5	9·84	9·83
4	3	25	17	0·01	0	9·52	9·54
5	3	45	0	0·01	0·5	10·20	10·20
6	4	25	17	0·005	0·1	11·31	11·33
7	5	25	17	0·005	0·1	11·48	11·44

also, dass das Brom in reinem Wasser gelöst wurde). V_0 bzw. V_z ist das Volumen Thiosulfatlösung, das bei Beginn bzw. bei Abschluss des Versuches verbraucht wurde.

Die Versuche wurden im allgemeinen so lange fortgesetzt, als es möglich war, Proben aus dem Apparat zu entnehmen (bei langdauernden Versuchen wurden Proben nur jeden 2. oder 3. Tag entnommen). Die V_z-Werte beziehen sich also in der Regel auf die Konzentration der 15 bis 20 cm³ Lösung, die sich vor Entnahme der letzten Probe noch im Apparat befanden. Ausnahmen bilden die Versuche Nr. 6 und 7, welche nach Entnahme der laut V_z analysierten Probe noch weitere 23 Tage fortgesetzt wurden, also bis auf eine Gesamtdauer der Versuche von 40 Tagen. Am 40. Tage war V_z 11·25 bzw. 11·38, d. h. die Bromkonzentration hatte um 0·5 bzw. 0·9% abgenommen. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass diese Apparate vom 17. bis zum 38. Versuchstage ohne Nachstellung der obenerwähnten Klemmen und somit ohne hinreichenden Überdruck stehengelassen wurden. In den übrigen Fällen liegen, wie ersichtlich, die Differenzen $V_0 - V_z$ innerhalb der Fehlergrenzen der massanalytischen Bestimmung.

Besondere Beachtung verdienen die Versuche Nr. 1 und 2, bei denen der Bromdampfdruck zufolge der hohen Konzentration ziemlich gross war, und der Versuch Nr. 5, bei dem zufolge der verhältnismässig hohen Temperatur (45° C) gleiches der Fall war. Auch der Versuch Nr. 4 ist bemerkenswert, weil dabei die Bromionenkonzentration nicht grösser war, als dem Werte der „Hydrolyse" der Brommoleküle entspricht; der Bromdampfdruck war daher in diesem Falle bedeutend höher als in dem zunächst entsprechenden Versuche Nr. 3.

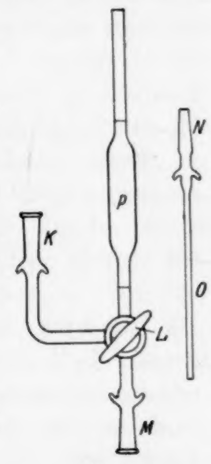


Fig. 3.

Diese Apparate eignen sich offenbar auch für Arbeiten mit leicht oxydablen Flüssigkeiten oder mit solchen, die vor der Kohlensäure der Luft geschützt werden müssen.

Zur Füllung von Ampullen dient an meinem Laboratorium eine Modifikation des oben beschriebenen Apparates. Bei dieser modifizierten Ausführungsform ist das Rohr *C* verlängert und unmittelbar unter dem Hülsenschliff *D* mit einem Hahn versehen. Am Boden des Gefässes *A* ist ein kurzes Glasrohr angeschmolzen, das unten einen

Kernschliff trägt. Auf diesen passt der Hülsenschliff *K* an dem in Fig. 3 abgebildeten Teil. Durch den Dreiweghahn *L* kann die Flüssigkeit entweder zur Pipette *P* oder zu dem schmalen Rohr *O* geleitet werden, das mit Hilfe des Kernschliffes *N* bei *M* eingesetzt und in die zu füllende Ampulle eingeführt wird. Wenn erwünscht, kann der modifizierte Apparat auch von unten durch das Ansatzrohr gefüllt werden, wobei nötigenfalls die Luft vorerst durch einen gleichen Weges eingeleiteten Strom indifferenten Gases verdrängt werden kann. Diese Ausführungsform des Apparates eignet sich daher besonders für Arbeiten mit luftempfindlichen Flüssigkeiten, wobei der Apparat in verschiedener Weise mit anderen für diesen Zweck benötigten Geräten kombiniert werden kann.

Uppsala, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über die Zersetzung des Bariumoxalats nach der Emaniermethode.

Von

B. Sagortschew.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 36.)

Mit Hilfe der Emaniermethode wird die Zersetzung des Bariumoxalats in Bariumcarbonat bei steigender Temperatur untersucht, ein Unterschied in den Zersetzungskurven nach der Darstellung der Präparate gefunden und eine wahrscheinliche Erklärung dafür gegeben.

Die von O. HAHN eingeführte und von dessen Mitarbeitern in den letzten Jahren weiter ausgebaute Emaniermethode stellt ein wertvolles Verfahren dar, mit dessen Hilfe man Vorgänge in der festen Phase untersuchen kann. Bei einem bestimmten Zustande der untersuchten Substanz, in welcher ein emanationsbildendes Radioelement (also z. B. *Ra*, *Th X* oder *RdTh*) gleichmässig verteilt ist, ist die Emanationsabgabe eine konstante Grösse und hängt im wesentlichen von der (äusseren und inneren) Oberfläche ab. Die im Innern eines Kristalls gebildete Emanation geht infolge ihrer kleinen Diffusionsgeschwindigkeit nicht aus dem Kristall heraus. Nur der Anteil, welcher durch Rückstoss herausgeschleudert wird und also von dem in den oberen Molekülschichten vorhandenen Radioelement stammt, geht heraus. Wenn also eine Substanz Änderungen erleidet, die mit Änderungen der Oberfläche verknüpft sind, sind sie durch Änderungen der Emanationsabgabe zu registrieren[1]). Die Emanationsabgabe vergrössert sich auch, wenn z. B. durch thermische Auflockerung die Diffusionsgeschwindigkeit der Emanation im Kristall erhöht wird. Die Emaniermethode hat vor anderen Methoden den Vorteil, dass man den Vorgang auch während seines Verlaufes leicht verfolgen kann.

---

[1]) HAHN, O. und SENFTNER, V., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. MUMBRAUER, R., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 64. JAGITSCH, R., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 49.

Auf diese Weise wurden bis jetzt Untersuchungen über Silikate, Metalle, Oxydhydrate und kristallwasserhaltige Salze ausgeführt. Es war von Interesse festzustellen, wie die Zersetzung des Bariumoxalats in $BaCO_3$ mit steigender Temperatur vor sich geht, da Untersuchungen über die Zersetzung solcher Salze noch nicht ausgeführt sind. Es wurde BaC_2O_4 gewählt, da es möglich war, durch Entwässerung der verschiedenen Hydrate dieses Salzes in einfacher Weise verschiedene Ausgangspräparate für die Oxalatzersetzung zu gewinnen. Ausserdem bilden Bariumsalze mit Radiumsalzen lückenlose Mischkristalle, was eine homogene Verteilung des die Emanation liefernden Radiums oder seines Isotops, des *Th X*, erlaubt. Im vorliegenden Falle diente die aus *Th X* gebildete *ThEm* als Indikator des Zersetzungsvorganges. Die Emanationsabgabe wurde mittels der Strömungsmethode[1]) gemessen. Das die Emanation mitführende Gas war Stickstoff. Die dabei erhaltenen, in willkürlichen Einheiten ausgedrückten Werte wurden auf das Emaniervermögen[2]) umgerechnet und das Emaniervermögen als Funktion der Temperatur gegeben. Bei den gegebenen Kurven ist also auf der Ordinate das Emaniervermögen in Prozenten und auf der Abszisse die Temperatur aufgetragen. Damit vergleichbare Ergebnisse entstehen, blieb die Strömungsgeschwindigkeit bei den einzelnen Versuchen immer dieselbe. Auch die Erhitzungsgeschwindigkeit blieb ungefähr gleich, nämlich 5° bis 6° pro Minute.

Von vornherein liess sich das folgende bei der Zersetzung des Bariumoxalats mit steigender Temperatur erwarten: Die Emanationsabgabe bzw. das EmV des entwässerten Präparates sollte sich zuerst nicht ändern, bis zu der Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt. Von da an sollte das EmV steigen, da beim Heraustreten des CO einerseits erhebliche Mengen Emanation mitgenommen werden, andererseits durch die Zersetzung eine allgemeine Auflockerung des Präparates bzw. Vergrösserung der Oberfläche bewirkt wird.

Herstellung der Präparate.

Nach Groschuff[3]) stellen die bei verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellten Bariumoxalate verschiedene Hydrate dar.

---

[1]) Hahn, O. und Senftner, V., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. [2]) Unter Emaniervermögen (EmV) versteht man das Verhältnis des Betrages der aus der Substanz entweichenden Emanation zu dem Gesamtbetrage der in der Substanz gebildeten. [3]) Groschuff, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 3313.

Präparat 1. $BaC_2O_4 \cdot 3{\cdot}5\,H_2O$, wurde beim langsamen Fällen einer konzentrierten Lösung von zwei Teilen $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ mit einer ebenso konzentrierten Lösung von 1 Teil $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ bei 0° hergestellt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Präparat 2. $BaC_2O_4 \cdot 0{\cdot}5\,H_2O$. $H_2C_2O_4$-Lösung wurde in der Siedehitze mit $Ba(OH)_2$ fast neutralisiert, der Niederschlag mit heissem Wasser gut gewaschen und während 15 Stunden auf dem Wasserbad mit Wasser erwärmt, dann abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen.

Da die Zersetzungskurven der Präparate, wie später gezeigt wird, einen Unterschied aufwiesen, wurde noch ein weiteres Präparat hergestellt und ebenfalls untersucht.

Präparat 3. $Ba(OH)_2$ wurde mit einem Unterschuss von $(NH_4)_2C_2O_4$ bei 0° gefällt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Vor der Fällung wurden die Lösungen, die das Barium enthielten, mit dem die Emanation bildenden *Th X* versetzt. Alle Präparate wurden sofort nach der Herstellung entwässert, und zwar bei 140° bis 150°. Nach Groschuff (loc. cit.) wird bei dieser Temperatur das Wasser vollständig abgegeben.

Analytische Prüfung der Präparate.

Das Barium wurde als $BaSO_4$ gravimetrisch, die C_2O_4-Gruppe massanalytisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Bestimmungen.

Präparat Nr.	% *Ba* gef.	% *Ba* theor.	% C_2O_4 gef.	% C_2O_4 theor.
1	61·23		38·67	
2	61·08	60·95	38·87	39·05
3	61·43		38·40	

Die Präparate enthalten also etwas weniger C_2O_4, als dem theoretischen Wert entspricht. Nach Bruns[1]) enthält das BaC_2O_4, sogar bei den günstigsten Bedingungen hergestellt (nämlich aus neutralen Lösungen), immer etwas basisches Salz. Das Präparat 3 enthält etwas mehr basisches Salz, da es aus alkalischer Lösung gewonnen wurde.

Zersetzung des Präparats 1, gewonnen aus dem 3·5-Hydrat.

Viele Zersetzungen des bei 150° getrockneten Präparates, welches vorher $3{\cdot}5\,H_2O$ enthielt, zeigen, dass das EmV bis ungefähr

[1]) Bruns, G., Z. anorg. allg. Chem. **95** (1916) 194.

200° konstant bleibt. Von 200° bis 400° steigt es langsam an und bei ungefähr 400° beginnt plötzlich ein steiler Anstieg. Am Anfang dieses Anstieges entsteht zuerst ein kleines Maximum. Später setzt sich der steile Anstieg wieder fort. Im Vergleich mit dem gesamten Ansteigen ist das erste Maximum sehr klein, es ist aber charakteristisch für dieses Präparat und wurde bei vielen auf dieselbe Weise hergestellten Präparaten beobachtet. Der steile Anstieg geht bis

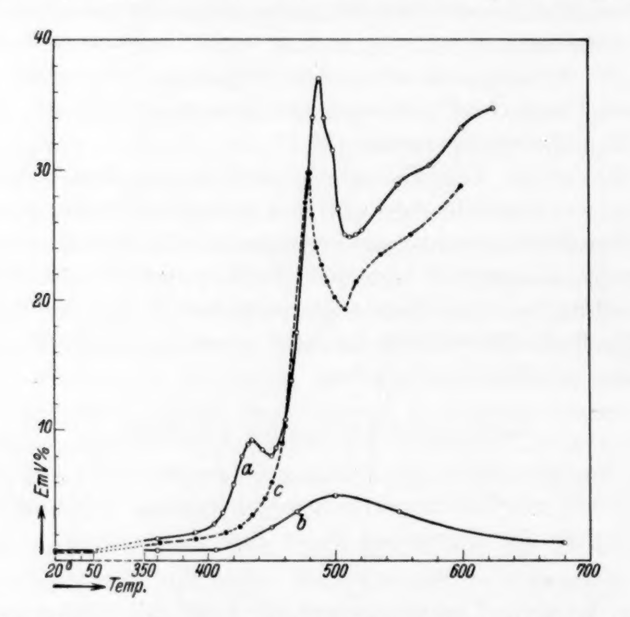


Fig. 1. Verhalten zweier wasserfreier Bariumoxalate verschiedener Herstellung bei der thermischen Zersetzung.

a Präparat 1. *b* Zimmertemperaturkurve desselben Präparats. *c* Präparat 2.

ungefähr 500°, dann fällt das EmV schnell wieder auf ein Minimum ab. Von da an steigt das EmV wieder, aber langsamer. Ein Beispiel einer solchen Zersetzung zeigen die Kurven a der Fig. 1 und 2. Wird die Erhitzung nach dem ersten Maximum unterbrochen und das Präparat gewogen, so zeigt sich eine nur unwesentliche Gewichtsabnahme. Erhitzt man es von neuem, so erscheint das erste Maximum nicht wieder. Die Wägung bei dem zweiten Minimum lässt auf reines $BaCO_3$ schliessen. Also hängt der steile Anstieg und der Abfall des EmV mit der Zersetzung des BaC_2O_4 in $BaCO_3$ zusammen.

Erhitzt man das Präparat mehrere Stunden auf 200°, dann ist das erste Maximum noch besser ausgeprägt, wie es Fig. 2, Kurve b, zeigt. (Die Ordinaten in Fig. 2 sind in doppeltem Massstab eingeteilt.) Das Maximum ist grösser auch bei einem fein geriebenen Präparat, da wegen der vergrösserten Oberfläche hier überhaupt das EmV grösser ist (Fig. 2, Kurve c). Diese Erscheinungen, wie auch der zweite Anstieg nach der Zersetzung in das reine Carbonat, werden später diskutiert.

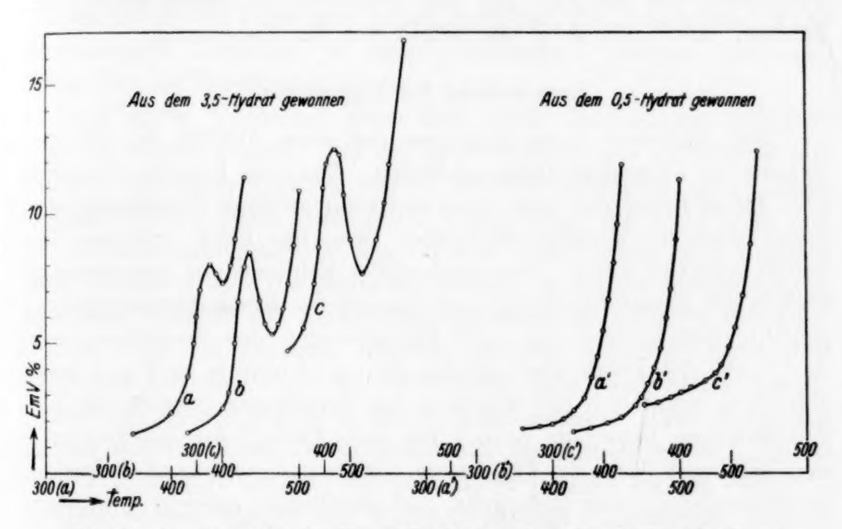


Fig. 2. Charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Oxalaten bei Beginn der Zersetzung.

a 1 Stunde bei 150° getrocknet. *b* Noch 9 Stunden bei 200°. *c* Fein gerieben.
a' 1 Stunde bei 150° getrocknet. *b'* Noch 9 Stunden bei 200°. *c'* Fein gerieben.

Zersetzung des Präparats 2, gewonnen aus dem 0·5-Hydrat.

Hier beginnt bei 200° wieder ein langsames Ansteigen des EmV, welches von etwa 400° an steil vor sich geht, ohne einen besonderen Effekt vor der Zersetzung, wie das Präparat 1, zu zeigen. Der steile Anstieg erreicht ein Maximum; dann fällt das EmV wieder ab. Schliesslich erfolgt wieder ein langsamerer Anstieg. Eine Probe desselben Präparates, die vorher 9 Stunden bei 200° erhitzt wurde, und eine andere, welche gut gerieben wurde, gaben dieselben Erhitzungskurven. Zum Vergleich sind in der Fig. 2 neben den Kurven des Präparates 1 auch die entsprechenden des Präparates 2 als

Kurven a', b', c' im selben Temperaturintervall wiedergegeben. Ein Beispiel der Zersetzung des Präparates 2 während des ganzen Temperaturbereiches ist in Fig. 1, Kurve c, angeführt. Auch hier wurde durch Wägung bei dem Minimum reines $BaCO_3$ gefunden.

Zersetzung des Präparates 3.

Die Zersetzungskurven sind ganz denen des Präparates 2 ähnlich. Der Anstieg und Abfall des EmV entsprechen hier auch der Zersetzung des BaC_2O_4. Bei dem Minimum ist reines $BaCO_3$ vorhanden. Auch hier fehlt ein Effekt vor der Zersetzung.

Besprechung der Ergebnisse.

Das Auftreten eines Anstieges und eines Abfalles bei der Zersetzung ist folgendermassen erklärlich. Aus dem Kristall entweicht CO. Dabei bildet sich eine neue und zwar grössere Oberfläche. Dadurch wird die Emanationsabgabe, bzw. das EmV, grösser. Das wurde bestätigt durch Unterbrechen des Erhitzens an verschiedenen Stellen der Zersetzungskurve und Messen der Emanationsabgabe bei gewöhnlicher Temperatur: mit Fortschreiten der Zersetzung wird das EmV des Präparates grösser, wie es Kurve b in Fig. 1 zeigt. Natürlich emanieren die während der Zersetzung betroffenen Kristallschichten besonders hoch. Aus dem Verlauf der Kurven muss man schliessen, dass die Zersetzung mit einer fortwährend steigenden Geschwindigkeit vor sich geht, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Ausserdem wird die Emanationsabgabe erhöht durch das Heraustreten der im Kristall angesammelten, eingeschlossenen Emanation.

Der Effekt, welcher kurz vor der eigentlichen Zersetzung des Präparates 1 auftritt, ist nicht leicht zu erklären. Er kann nicht von einer molekularen Umwandlung des BaC_2O_4 verursacht werden, da, wie erwähnt wurde, der Effekt nach dem Abkühlen und neuem Erhitzen nicht wieder erscheint. Ausserdem müsste er auch bei dem Präparat mit 0·5 H_2O beobachtet werden, da die Röntgenaufnahmen gezeigt haben, dass die beiden Präparate dasselbe Gitter besitzen. Auch eventuelle Verunreinigungen, Beimengungen von basischem Oxalat, kommen nicht in Betracht. Wie die Zusammensetzung der Präparate zeigt, enthalten zwar die Präparate 1, 2 und 3 etwas basisches Salz. Seine Menge ist aber am grössten bei 3, demzufolge müsste bei 3 auch der bei 1 beobachtete Effekt und sogar

ein grösserer entstehen. Das ist aber nicht der Fall. Wenn die Ursache eine letzte Spur Wasser wäre, müsste sie beim vielstündigen Erhitzen bei 200° entfernt oder wenigstens verkleinert sein. Vielmehr war der Effekt grösser nach einer solchen Vorbehandlung. Es wurde auch vermutet, dass das Präparat 1 Kristalle verschiedener Grösse enthält und beim Erhitzen, bei einer ungefähr bestimmten Temperatur, die grossen Kristalle platzen und dadurch die eingeschlossene Emanation frei wird. Diese Ursache aber würde auch entfernt sein beim sehr feinen Zerreiben des Präparates. Nach einstündigem Zerreiben in einer Achatschale erschien aber der Effekt bei der Zersetzung wieder.

Mit allem Vorbehalt lässt sich diese Erscheinung vielleicht folgendermassen deuten. Bei der Entwässerung des Präparates mit 3·5 H_2O entstehen Stellen, welche leichter zersetzbar sind. Beim Erhitzen bis zu einer bestimmten Temperatur, die nicht weit von der Zersetzungstemperatur des Oxalats liegen muss und wirklich liegt, zersetzen sich die Moleküle, welche an diesen Stellen liegen. Erst dann umfasst die Zersetzung allmählich die anderen Moleküle. Erhitzt man das Präparat mehrere Stunden auf 200°, dann sind wahrscheinlich noch mehr Moleküle in der Nähe dieser Stellen erregt, demzufolge ist der Effekt in diesem Falle grösser. Diese Erklärung stimmt mit der Tatsache überein, dass die Zersetzung des Präparates 1 (3·5 H_2O) um 10° bis 15° früher beginnt als die des Präparates, welches vorher nur 0·5 H_2O enthielt. Ausserdem beginnt bei dem bei 200° vorbehandelten Präparat die Zersetzung noch um einige Grad früher. Nach dem Effekt aber folgen die beiden Präparate (1 und 2) derselben Zersetzungskurve.

Was den letzten Anstieg des EmV nach der Zersetzung betrifft, so ist dazu folgendes zu sagen: Bei den Temperaturen über 500° ist die halbe absolute Schmelztemperatur des $BaCO_3$ schon überschritten. Nach Tammann beginnt über diesem Punkt schon eine Auflockerung des Kristalls, eine erhöhte Bewegung seiner Bausteine, welche die Erhöhung des EmV ermöglicht. Mit steigender Temperatur wird die Auflockerung des Kristalls immer grösser, demzufolge steigt auch das EmV. Die Zimmertemperaturkurve (Fig. 1b) zeigt dementsprechend nichts derartiges. Wahrscheinlich hängt auch das bei den Präparaten 1, 2 und 3 beobachtete langsame Ansteigen des EmV, vor dem eigentlichen Beginn der Zersetzung, mit einer beginnenden Auflockerung des BaC_2O_4 zusammen. Es folgt daraus,

dass der beobachtete Effekt bei der Zersetzung nicht nur von dem Heraustreten von CO und von der angesammelten Emanation, sondern auch von der erwähnten Molekülbewegung abhängt und wir einen zusammengesetzten Effekt beobachten.

Herrn Prof. Dr. O. Hahn und Herrn Dr. H.-J. Born danke ich herzlich für ihr Interesse und für die wertvollen Ratschläge bei den Untersuchungen.

Herrn Prof. Hahn bin ich auch für die herzliche Gastfreundschaft im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie verpflichtet.

Mein bester Dank gilt auch der Alexander von Humboldt-Stiftung, als deren Stipendiat ich überhaupt einen wissenschaftlichen Aufenthalt in Deutschland nehmen konnte.

(Vorläufige Mitteilung.)

Zur Frage nach der Reversibilität der Adsorption von gelösten Stoffen an aschefreier Kohle.

Von

L. Lepin und G. Strachowa.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 36.)

Es wurde die Reversibilität der Adsorption von gelösten Stoffen, nämlich: von starken Mineralsäuren — Salz- und Schwefelsäure — und schwachen aliphatischen Säuren — Ameisen- und Essigsäure — an Kohle geprüft, wobei ausser den Adsorptionsisothermen auch diejenigen der Desorption gemessen wurden. Die Messmethode unterschied sich von der gewöhnlichen dadurch, dass die ganze Serie von Adsorptions- und Desorptionsversuchen an dem gewählten Stoff mit ein und derselben Menge des Adsorbens ausgeführt wurde. Es zeigte sich:

1. Dass im Falle der Essigsäure, deren Adsorption zum grössten Teil als eine molekulare VAN DER WAALSsche Adsorption zu betrachten ist, die Adsorptionsisothermen mit denjenigen der Desorption praktisch zusammenfallen.

2. Im Falle der Ameisensäure, welche an der Kohle teils molekular, teils auf Kosten einer Oberflächenreaktion ihrer Carboxylgruppe adsorbiert wird, findet man ein zwar nicht grosses, aber doch merkliches Auseinandergehen der Kurven.

3. Und im Falle der stark dissoziierten Säuren, deren Adsorption hauptsächlich als eine Oberflächenreaktion zu bezeichnen ist, beobachtet man ein ausgeprägtes Auseinandergehen der beiden Isothermen.

4. Bei Wiederholung des Adsorptions- bzw. Desorptionsvorganges an derselben Gewichtsmenge des Adsorbens folgen die Adsorptionswerte demselben Verlauf der Kurven. Man bekommt somit eine eigentümliche Hysteresisschleife, welche sehr gut reproduzierbar ist.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse stimmen mit der Theorie der Oberflächenverbindungen gut überein.

Es ist bekannt, dass die molekulare Adsorption, die durch VAN DER WAALSsche Kräfte hervorgerufen wird, einen reversiblen Vorgang darstellt, in dem Sinne, dass das Adsorptionsgleichgewicht unabhängig davon, ob es von kleinen oder grossen Konzentrationen ausgeht, erreicht wird, d. h. dass die Adsorptionsisothermen mit denen der Desorption zusammenfallen. Diese Tatsache stellt ein charakteristisches Kennzeichen der VAN DER WAALSschen Adsorption dar und erleichtert die Entscheidung der Frage über die Art des Adsorptionsvorgangs in konkreten Fällen. Auf dem Gebiete der Gas- bzw. Dampf-

adsorptionserscheinungen wird sie oft benutzt, um z. B. die molekulare Adsorption von der Chemosorption, welche durch tiefgehende irreversible Veränderungen der adsorbierenden Stoffe, wie auch der Oberfläche des Adsorbens selbst gekennzeichnet wird, zu unterscheiden. Dagegen ist diese Frage auf dem Gebiete der Adsorptionserscheinungen in Lösungen nicht völlig aufgeklärt, da hier bis jetzt systematische Untersuchungen der Desorptionsvorgänge fehlen. Aus den Versuchen von FREUNDLICH[1]) wissen wir, dass die Adsorption von schwachen bzw. Nichtelektrolyten an der Kohle, die als ein apolares Adsorbens bezeichnet wird, sich reversibel vollzieht, dagegen werden die starken Elektrolyte an den polaren kristallinischen Körpern irreversibel adsorbiert, wie es z. B. aus den Untersuchungen von LOTTERMOSER und ROTHE[2]) an Jodsilber hervorgeht. In der neuerdings erschienenen Abhandlung von LINDAU und RHODIUS[3]) wird mitgeteilt, dass auch Stoffe wie Gelatine und Ovalbumin an Quarz irreversibel gebunden werden.

Was aber die Adsorption von starken Elektrolyten an einem solchen apolaren Adsorbens wie Kohle anbelangt, so hatten wir bis jetzt keinen endgültigen Beweis dafür, ob der Adsorptionsvorgang an demselben reversibel oder irreversibel ist. In den meisten Fällen, wo von einer Irreversibilität geredet wurde, wurde mit solchen Präparaten der Kohle gearbeitet, welche mit Asche reich beladen waren (Holzkohle, Blutkohle usw.) und denen deswegen ein polarer Charakter zugeschrieben werden musste[4]). Aber auch die aschefreie Kohle selbst liefert, wie durch die Arbeiten von SCHILOW und seinen Mitarbeitern[5]) und von FRUMKIN und Mitarbeitern[6]) bewiesen ist, keine

---

[1]) FREUNDLICH, Z. physik. Chem. **57** (1907) 388. [2]) LOTTERMOSER und ROTHE, Z. physik. Chem. **62** (1908) 359. [3]) LINDAU und RHODIUS, Z. physik. Chem. **172** (1935) 321. [4]) Die Extraktionsversuche von MILLER (J. physic. Chem. **36** (1932) 2967) mit an aschefreier Kohle adsorbierter Salzsäure haben auch keine endgültigen Resultate gebracht, da er bei der Siedetemperatur des Wassers arbeitete, bei der die Extraktion von Elektrolyten nicht begünstigt, sondern erschwert sein muss, wie es aus unseren Untersuchungen über den Temperaturkoeffizient der Adsorption aus der Lösung hervorgeht (Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 129). [5]) SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 41; **148** (1930) 233. SCHILOW, Kolloid-Z. **53** (1930) 107. SCHILOW, SCHATUNOWSKAJA und TSCHMUTOW, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 211; **150** (1930) 31. DUBININ, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 81. LEPIN, Physik. Z. Sowjetunion **4** (1933) 293. [6]) FRUMKIN und DONDE, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1816. BRUNS und FRUMKIN, Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 141. BURSTEIN und FRUMKIN, Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 158, 219.

intakte kohlenstoffartige apolare Oberfläche, sondern ist unter gewöhnlichen Umständen mit chemisch gebundenem Sauerstoff beladen d. h. mit einem „Oberflächenoxyd" überzogen. Die Adsorption von Elektrolyten an der Kohle ist also bei nicht zu grossen Konzentrationen als eine „Oberflächenreaktion" zu betrachten.

Da die Oberflächenreaktionen, wie man vermuten kann, in der Reihe der Sorptionserscheinungen eine mittlere Stellung zwischen der molekularen VAN DER WAALSschen Adsorption und den Chemosorptionsvorgängen einnehmen, so ist es zweckmässig sowohl aus theoretischen, als auch praktischen Gründen, diese Oberflächenvorgänge in bezug auf ihre Reversibilität zu prüfen.

In dieser Abhandlung machen wir Mitteilung über eine Reihe von Versuchen über die Adsorption und Desorption gelöster Stoffe an der aschefreien aktivierten Zuckerkohle mit grossen Poren (welche nach der bekannten Methode hergestellt wurde). Als gelöste Stoffe wurden dieselben vier Säuren: Salz-, Schwefel-, Ameisen- und Essigsäure ausgewählt, mit denen wir unsere früheren Versuche über den Temperaturkoeffizienten der Adsorption ausgeführt haben[1]). Die zwei ersten Mineralsäuren werden durch Kohle hauptsächlich in einer Oberflächenaustauschreaktion adsorbiert. Die Adsorption der Ameisensäure erfolgt teils molekular, teils auf Kosten der Oberflächenreaktion ihrer Carboxylgruppe, und die Adsorption der Essigsäure kann man praktisch als eine molekulare VAN DER WAALSsche Adsorption bezeichnen[2]).

Experimentelles.

Mit jeder Säure wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt: 1. Adsorptionsversuche mit Lösungen von zunehmenden Konzentrationen und 2. Desorptionsversuche mit Lösungen von abnehmenden Konzentrationen, wobei beide Reihen mit ein und derselben Menge des Adsorbens durchgeführt wurden.

Die Versuche wurden in einem Adsorptionsrohr mit eingeschliffenem Pfropfen und einem unter 90° angeschmolzenem Seitenrohr derselben Weite durchgeführt. Das Gefäss wurde in schaukelnde Bewegung gebracht, indem die Flüssigkeit mit der Kohle aus dem geraden Hauptrohr ins Seitenrohr fliessend, umgerührt wurde. Zum Schluss des Versuches wurde das Gerät in einer solchen Lage gehalten,

---

1) LEPIN und STRACHOWA, Z. physik. Chem. (A) 173 (1935) 129. 2) Näheres darüber siehe LEPIN, Z. physik. Chem. (A) 155 (1931) 109.

dass die Flüssigkeit mit der Kohle sich im Nebenrohr befand. Nach völligem Absetzen der Kohle wurde die Lösung vorsichtig ins Hauptrohr dekantiert, aus welchem die Analysenproben genommen wurden und in welchem die neuen Mengen der Lösung hinzugefügt wurden.

In der ansteigenden Reihe von Versuchen wurde, an Stelle des zur Analyse entnommenen Volumens der Flüssigkeit (mit einer auf Einfluss geeichten Pipette), das gleiche Volumen der Lösung von grösserer Konzentration ins Rohr zugefügt (mit einer Ausflusspipette), während in der absteigenden Reihe nach der Entnahme der Analysenprobe zu der nachgebliebenen Flüssigkeit das gleiche Volumen reinen Wassers zugesetzt wurde.

Mit Ausnahme der Versuche mit Essigsäure, von denen jeder 1 Stunde dauerte (das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich im Falle der Essigsäure sehr schnell ein), wurde in allen anderen Fällen jeder Versuch während 24 Stunden durchgeführt. Obgleich das Adsorptionsgleichgewicht im Falle der obengenannten starken Säuren schon während der ersten 3 bis 4 Stunden hergestellt wird, wurde die Versuchsdauer so lang gewählt, weil man mit einer viel kleineren Desorptionsgeschwindigkeit rechnen musste. Unsere parallelen Untersuchungen zeigten, dass tatsächlich die gewählte Versuchsdauer zur Beendigung der Desorption (mindestens zur Beendigung ihres ersten Stadiums) genügend war, da eine längere Zeit — 48 Stunden — die Endresultate nicht änderte. Da der Temperaturkoeffizient der Adsorption im Falle der starken Säuren die Grösse + 0·0005 mMol/Gramm je Grad nicht übersteigt, wurden die Versuche bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Um das Klebenbleiben der Kohle an den Gefässwänden zu vermeiden, wurde das Kohlepulver möglichst gründlich von dem Kohlenstaub befreit und die Gefässwände sorgfältig entfettet.

Die Konzentration der Lösungen wurde entweder durch Titration mit Natronlauge oder durch konduktometrische Messungen bestimmt. Die beiden Messmethoden liefern bei entsprechenden Konzentrationen, wo die Titrationsmethode noch nicht versagt, fast gleiche Resultate. In einigen Fällen gelang es uns, die beiden aufeinanderfolgenden Serien der Versuche mit ein und derselben Gewichtsmenge der Kohle zu wiederholen. In sämtlichen Tabellen bedeuten C_0 und C die millimolare Anfangs- bzw. Gleichgewichtskonzentration und a die adsorbierte Menge in Millimolen pro Gramm Kohle.

Tabelle 1.

Die Adsorption und die Desorption der Essigsäure.

C_0	C	a	C_0	C	a
11·06	7·02	0·673	63·61	65·69	1·818
24·34	21·46	1·153	32·70	35·12	1·415
42·14	40·45	1·435	17·48	19·38	1·098
132·18	127·80	2·165			

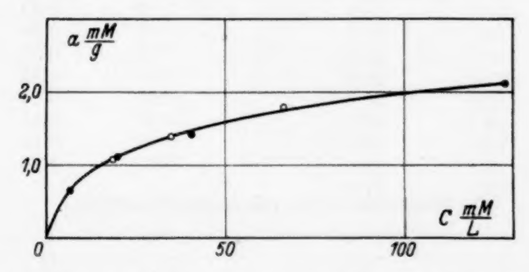


Fig. 1 Adsorption (•—) und Desorption (○—) der Essigsäure.

Tabelle 2.

Die Adsorption und die Desorption der Ameisensäure.

C_0	C	a	C_0	C	a
12·03	9·63	0·400	87·57	88·97	1·027
22·69	21·46	0·605	44·28	45·27	0·862
35·86	32·05	0·635	22·53	23·53	0·695
50·80	49·80	0·772	19·81	20·81	0·605
95·53	93·47	0·978	10·36	10·96	0·510
177·61	175·93	1 260			

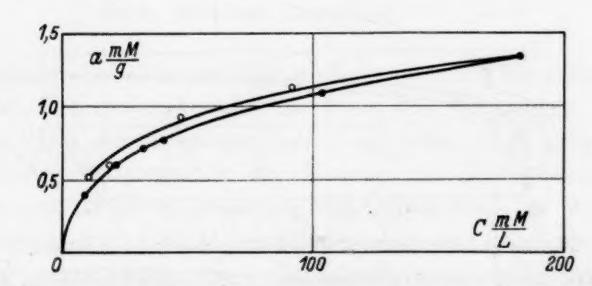


Fig. 2. Adsorption (•—) und Desorption (○—) der Ameisensäure.

Tabelle 3.

Die Adsorption und die Desorption der Schwefelsäure.

a) Primäre Adsorption und Desorption.

C_0	C	a	C_0	C	a
2·58	1·79	0·053	31·29	31·37	0·166
6·24	5·49	0·103	15·61	15·80	0·153
8·08	7·84	0·119	7·87	8·07	0·140
18·30	17·93	0·144	4·02	4·26	0·124
63·29	62·86	0·171	2·12	2·35	0·109
			1·17	1·34	0·102
			0·67	0·76	0·096
			0·38	0·52	0·087
			0·26	0·33	0·082
			0·16	0·19	0·080
			0·09	0·15	0·076
			0·07	0·13	0·072
			0·06	0·10	0·069

b) Sekundäre Adsorption und Desorption.

C_0	C	a	C_0	C	a
1·35	1·12	0·084	23·09	23·19	0·156
5·02	4·82	0·105	11·54	11·65	0·149
10·84	10·42	0·133	5·80	6·05	0·132
46·84	46·39	0·163	3·01	3·25	0·116
			1·62	1·79	0·105
			0·89	1·01	0·097
			0·50	0·57	0·092
			0·28	0·36	0·087
			0·18	0·25	0·082
			0·12	0·17	0·079
			0·085	0·143	0·075
			0·070	0·115	0·072
			0·057	0·096	0·069

c) Tertiäre Adsorption und Desorption.

C_0	C	a
1·34	1·12	0·084
5·90	5·49	0·111
11·17	10·87	0·131

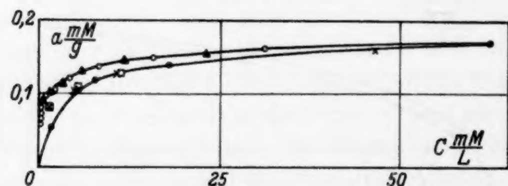


Fig. 3. Adsorption und Desorption der Schwefelsäure.
Primäre Adsorption, ○ primäre Desorption, × sekundäre Adsorption, ▲ sekundäre Desorption, □ tertiäre Adsorption.

Tabelle 4.

Die Adsorption und die Desorption der Salzsäure.

a) Primäre Adsorption und Desorption.

C_0	C	a	C_0	C	a
9·64	7·40	0·149	109·98	110·03	0·249
21·14	20·52	0·190	54·77	54·90	0·240
28·96	28·91	0·193	27·33	27·56	0·225
108·72	108·24	0·225	13·72	13·89	0·214
221·36	220·98	0·252	6·91	6·95	0·211
			3·46	3·59	0·202
			1·79	1·90	0·195
			0·95	1·12	0·184
			0·56	0·72	0·173
			0·36	0·52	0·162
			0·26	0·39	0·153
			0·20	0·33	0·144
			0·16	0·26	0·137
			0·13	0·195	0·124

b) Sekundäre Adsorption und Desorption.

C_0	C	a	C_0	C	a
4·94	4·48	0·155	109·69	109·81	0·244
19·68	19·27	0·182			
28·50	28·24	0·199			
109·47	109·14	0·221			
223·11	222·64	0·252			

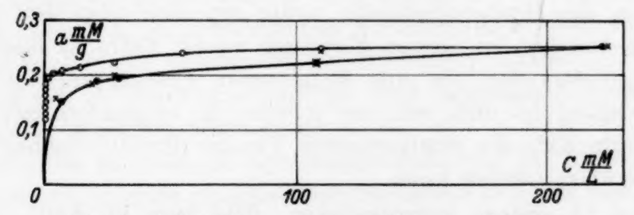


Fig. 4. Adsorption und Desorption der Salzsäure.
• Primäre Adsorption, ○ primäre Desorption, × sekundäre Adsorption und sekundäre Desorption.

Wie aus den Tabellen und Figuren zu ersehen ist, fallen die Adsorptions- bzw. Desorptionskurven im Falle der Essigsäure praktisch zusammen. Die Ameisensäure liefert ein zwar nicht grosses doch merkliches Auseinandergehen der Kurven, die Schwefel- und Salzsäure aber zeigen einen ausgeprägten Unterschied im Verlauf der beiden Kurven, wobei die Adsorptionsmenge erst dann anfängt sich deutlich zu vermindern, wenn die Lösung genügend verdünnt ist. Besonders auffallend ist das bei der Salzsäure.

Es ist bemerkenswert, dass, wenn man die Konzentration der Lösung von neuem erhöht, die adsorbierte Menge in ihrer Steigerung dem ursprünglichen Verlauf der Adsorptionskurve (Fig. 3 und 4) zu folgen strebt. Dasselbe beobachtet man auch für die Desorptionsvorgänge: Punkte, die den Adsorptionswerten bei der sekundären Herabsetzung der Gleichgewichtskonzentration der Lösung entsprechen, folgen der primären Desorptionskurve. Mit anderen Worten, haben wir hier, sozusagen, mit einer eigentümlichen Hysteresiserscheinung zu tun, welche sehr gut reproduzierbar ist.

Besprechung der Ergebnisse.

Man konnte denken, dass die von uns erhaltenen Versuchsergebnisse als Kennzeichen der Tatsache, dass bei der Desorption von Elektrolyten das Gleichgewicht nicht erreicht wird, zu betrachten sind, da die Desorptionsgeschwindigkeit viel kleiner als diejenige der Adsorption sein kann und der Vorgang selbst zum Typus der „jahrelangen Veränderungen“ gehört. Unsere nachträglichen Versuche zeigen aber, dass eine scharfe Veränderung der Konzentration der Lösung, wie man sie im Falle der Adsorption beobachtet, in den ersten Momenten des Versuches sich vollzieht, während sie nachher (in den Grenzen der Versuchsfehler) dauernd konstant bleibt. Da ausserdem die Hysteresisschleife völlig reproduzierbar ist, können wir diese äusserst langsamen Vorgänge ausser Betracht lassen und annehmen, dass die von uns festgestellte Erscheinung ein Oberflächenvorgang ist und, wie uns scheint, in ausgezeichneter Weise vom Standpunkte der Schilowschen Theorie der Oberflächenverbindungen erklärt werden kann.

Dabei ist erstens hervorzuheben, dass man im Falle, wo der gelöste Stoff hauptsächlich als ganze Molekel auf Kosten der van der Waalsschen Kräfte an die Oberfläche der Kohle gezogen wird, praktisch identische Adsorptions- und Desorptionskurven beobachtet; der Adsorptionsvorgang ist reversibel. Wenn dagegen der gelöste Stoff bei Adsorption teilweise in eine Oberflächenreaktion eintritt, wie die Ameisensäure, fangen die Adsorptions- und Desorptionskurven an, auseinanderzugehen. Und wenn, wie bei der stark dissoziierten Säure, die Adsorption hauptsächlich als eine Oberflächenreaktion sich abspielt, beobachtet man ein ausgeprägtes Auseinandergehen der Kurven.

Um die Ursache dieses Auseinandergehens der Kurven aufzuklären, wollen wir den Mechanismus der Oberflächenreaktion näher

betrachten. Da unter den vorliegenden Bedingungen das Oberflächenoxyd der Kohle basischen Charakter besitzt und bei Behandlung mit Wasser ein OH^--Ionen abspaltendes Hydroxyd bildet, so haben wir bei der Adsorption von starken Säuren es mit einer oberflächlichen Neutralisationsreaktion zu tun, bei der an der Oberfläche der Kohle die Anionen der Säure als eine neue Oberflächenverbindung vom Salztypus haften bleiben. Wir können vermuten, dass auch hier, wie im Falle der Volumenreaktionen, ein bestimmtes hydrolytisches Gleichgewicht hergestellt wird, welches z. B. im Falle der Salzsäure schematisch wie folgt dargestellt werden kann

$$\equiv C-OH+HCl \rightleftarrows \equiv C-Cl+H_2O,$$

und welches durch die Dissoziationsfähigkeit der beiden Oberflächenverbindungen, wie auch durch die relativen Mengen des Wassers und der Säure, d. h. der H^+- und OH^--Ionen in der Lösung, bestimmt werden muss. Da mit der Erhöhung der Säurekonzentration in der Lösung die H^+-Ionenkonzentration bedeutend schneller wächst, als umgekehrt die Konzentration der OH^--Ionen bei der Verdünnung der Säurelösung (welche, wie bekannt, nur im Gebiete der alkalischen Lösungen beträchtlich ansteigen kann), so muss man vermuten, dass eine tiefgehende Hydrolyse mit der Bildung des ursprünglichen Oberflächenhydroxyds nur bei einer unendlich grossen Verdünnung möglich ist (wie das auch bei gewöhnlichen Volumenhydrolyseerscheinungen der Fall ist: bei der Gewinnung der Hydroxyde durch hydrolytische Spaltung der Salze), wenn man nur eine begleitende Wirkung des Sauerstoffes nicht als möglich annimmt.

Die Tatsache, dass die Hysteresisschleife sehr gut reproduzierbar ist, spricht dafür, dass die Oberflächenreaktion sich von den gewöhnlichen heterogenen Reaktionen bzw. Chemosorptionsvorgängen grundsätzlich unterscheidet. Für die ersteren ist es kennzeichnend, dass die Oberfläche des Adsorbens nach der Vollendung des Zyklus — Adsorption-Desorption — in den ursprünglichen Zustand übergeht und weder ihren chemischen Charakter noch ihre Grösse ändert. Im entgegengesetzten Falle müsste die adsorbierte Menge bei der sekundären Adsorption von der bei der primären Adsorption sich unterscheiden.

Es ist selbstverständlich, dass man die Schlüsse, die aus unseren Beobachtungen über die Desorption von Säuren folgen, nicht unbegrenzt auf die Desorption von anderen Typen chemischer Verbindungen, z. B. wasserlöslichen und an der Kohle adsorbierenden

Salzen, ausdehnen kann, da die Adsorption von Säuren einen besonderen und zwar den einfachsten Fall der Adsorption aus Lösungen an aschefreier Kohle darstellt. Die Eigentümlichkeit dieses Falles (wie auch die Adsorption von Alkalien an der Kohle mit saurem Oberflächenoxyd) äussert sich in der Tatsache, dass die Oberflächenaustauschreaktion, die hier stattfindet, zur Bildung von solchen Stoffen führt, deren Molekeln mit denjenigen des Lösungsmittels identisch sind. Deshalb ist der Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgang durch den einfachsten Mechanismus charakterisiert (wenn man von der parallel laufenden VAN DER WAALSschen Adsorption oder den Komplexbildungserscheinungen absieht). Im Falle der Salze muss ohne Zweifel eine Reihe von Verwickelungen hinzutreten, welche mit der Tatsache verknüpft sind, dass die Molekeln der Oberflächenreaktionsprodukte, die in die Lösung übergehen, sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften von denjenigen des Lösungsmittels unterscheiden. Der Unterschied in einem der Ionen ist allein schon hinreichend, um das Bild der Desorption zu verändern (z. B. die Bildung KOH anstatt H_2O, bei der Adsorption von KCl anstatt HCl an der Kohle: die sogenannte „hydrolytische Adsorption"): mit der Verdünnung der Lösung wird nicht nur die Konzentration des adsorbierenden Stoffes, sondern auch diejenige des Reaktionsproduktes, ohne welches die umgekehrte Oberflächenreaktion nicht stattfinden kann, vermindert. Eine andere Art der Verwickelung muss man in der Unlöslichkeit der Produkte der Austauschreaktionen an der Oberfläche sehen. Endlich kann auch hierbei eine Veränderung der Ionenvalenz stattfinden. Versuche über die Desorption von Salzen sind im Gange.

Moskau, 12. März 1936.

Bücherschau.

Oppenheimer, C., Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Verlag W. Junk, Den Haag. Lieferungen 1 bis 3, 1935/1936. S. 1 bis 160, 161 bis 320, 321 bis 480. Preis je Lieferung brosch. 17.— RM.

In den letzten Jahren ist das Für und Wider der Handbücher und derjenigen grösseren Lehrbücher, die von mehreren Autoren gemeinsam verfasst wurden, oft erörtert worden. Die Vor- und Nachteile wurden gegeneinander abgewogen. Im allgemeinen hat man das immer häufigere Erscheinen solcher Werke bedauert, da einmal hierin ein Auseinanderfallen, eine Selbstauflösung der Fächer in Fächerchen usw. erblickt werden musste und zum anderen auch bei bester Redaktion die Einheitlichkeit in der Darstellung nur zu oft Not litt. Neben diesen Bedenken muss man sich aber wohl klar sein, dass die „grossen" Handbücher immer nötig sein werden, und dass auch bei den kleineren die gründliche Darstellung durch Spezialisten (die auf die Verfasser wieder anregend wirkt) seine Vorteile für den Leser hat. Die Auffassung als von einem notwendigen Übel dieser Gemeinschaftswerke verband sich oft mit der resignierenden Frage, ob überhaupt noch jemand fähig wäre bzw. die Zeit aufbringen könnte, auch nur eine Disziplin mit Erfolg umfassend schildern zu können.

Stellt man diese Frage für Oppenheimers ganz persönliches Werk: „Die Fermente und ihre Wirkungen", so darf sie mit ja beantwortet werden. Dies gilt, soweit sich bis jetzt übersehen lässt, auch für das neue Supplement. Es soll in 2 Bänden von zusammen etwa 100 Druckbogen in 10 Lieferungen erscheinen, von denen bis jetzt 3 vorliegen. Das Supplement stellt eine Fortführung des in den Jahren 1924 bis 1929 in 5. Auflage erschienenen Hauptwerks dar, wird also nur die neuere Literatur besonders berücksichtigen. Der Charakter als ein selbständiges Werk soll aber gewahrt bleiben, der Anschluss an das Hauptwerk durch die Einteilung in dieselben Paragraphen trotzdem leicht möglich sein.

Die 3 Lieferungen umfassen folgende Abschnitte des speziellen Teils (Bd. I): VII. Hauptteil, Esterasen (Lipasen; Lecithasen und Cholin-Esterasen; Tannasen, Chlorophyllase; Phosphatasen; Sulfatasen). VIII. Hauptteil, Carbohydrasen I (Allgemeines; Oligasen; Heterosidasen). IX. Hauptteil, Carbohydrasen II (Der Aufbau der Poliosen; Amylasen; Chemie und Aufbau der Stärke; Darstellung und Eigenschaften der Amylasen; Einfluss äusserer Faktoren; Vorkommen und Bedeutung der Amylasen).

Das Werk stellt in seiner Ausführlichkeit ein getreues Abbild unserer heutigen Kenntnisse von den Fermenten dar: sehr viel Einzelwissen und sehr viel Widersprüche. Schon auf den ersten 480 Seiten mögen etwa 2500 Arbeiten (fast ausschliesslich der letzten 10 Jahre!) referiert sein und doch schreibt der Verfasser an manchen Stellen, dass er sicher nicht alle Arbeiten erfasst hätte, was auch „wohl nicht schade wäre". In dieser Überfülle von Arbeiten ist das neue Werk nun ein sicherer Führer. Man kann mit dem Verfasser über Einzelheiten rechten, und jeder Leser wird an der Darstellung seines Spezialgebiets manches auszusetzen haben und auf Fehler hinweisen können. Doch zeigt gerade die Lektüre solcher Abschnitte dem Ref., dass im allgemeinen eine grosse Linie gewahrt und die Klippe

des Sichverlierens in Einzelheiten mit Geschick vermieden wurde. Daraus ergibt sich für die Lektüre fernerliegender Gebiete, dass man sich ausgezeichnet und im ganzen zuverlässig unterrichten kann. Die Darstellung ist immer lebhaft. Das Supplement der „Fermente" erscheint so als ein willkommenes Hilfsmittel für die weitere Forschung. *K. Lohmann.*

Eddington, A. S., Die Naturwissenschaft auf neuen Bahnen. Übersetzt von W. Westphal. Braunschweig: Vieweg 1935. VI, 319 S. Mit 4 Tafeln. G. 8⁰. Brosch. 10.— RM., Leinen 12.— RM.

Diese „Messenger Lectures" können als Fortsetzung von Eddingtons älterem Buch über „Das Weltbild der Physik" gelten. Sie bestehen aus einer Reihe in sich abgeschlossener Darstellungen von Problemen der modernen Physik und Astronomie, die umrahmt sind von einem erkenntnis-theoretischen Einleitungskapitel und einem „Ausklang", der bewusst die Brücke von der Naturwissenschaft zur Religion zu schlagen sucht. Abgesehen von Einzelheiten wie dem Kapitel über die Zahlwerte der Naturkonstanten, dessen Spekulationen sich die meisten Physiker nicht anschliessen werden, bieten sie Zeugnisse des allgemein anerkannten neuesten Standes der Forschung, die durch Eddingtons Gabe, komplizierte Gedankengänge aus der Sprache des Faches in die des täglichen Lebens zu übersetzen, besonders interessant werden.

Dagegen entspricht die Art, allgemeinere Fragen zu behandeln, vielleicht nicht immer der Schwierigkeit der Probleme. Z. B. sagt Eddington vom quantenmechanischen Indeterminismus: Es „wird nicht etwa behauptet, dass der Determinismus widerlegt ist. Was wir behaupten, ist, dass die Physik sich nicht mehr auf den Determinismus gründet" (S. 69). Mit anderen Worten: Früher hielt man den Determinismus für eine Denknotwendigkeit. Jetzt hat die Quantenmechanik die Möglichkeit einer indeterministischen Physik gezeigt, welche die bekannten Erfahrungen befriedigend darstellt. Jetzt ist es „der Determinist, der eine positive Behauptung aufstellt, und er ist es, dem die Beweislast zufällt" (S. 80). Damit wird sich keine der beiden Parteien zufriedengeben. Einerseits kann man im Kausalgesetz wohl nicht eine beliebige „positive Behauptung" sehen; denn es muss ja überall gelten, wo man aus Beobachtungsdaten eindeutig auf ihnen zugrunde liegende objektive Vorgänge in der Natur schliessen will. In diesem Punkt scheinen die philosophischen Formulierungen von Kant mit den physikalischen von Bohr und Heisenberg genau übereinzustimmen. Andererseits kann man beweisen, dass die Quantenmechanik nicht deterministisch ergänzt, sondern höchstens deterministisch widerlegt werden könnte (vgl. etwa Hermann, G., Die naturphilosophischen Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin 1935). Man muss diese beiden Tatsachen beachten, um zu verstehen, dass der Verzicht auf den Determinismus den Verzicht auf eine eindeutige Objektivierung der Naturvorgänge in sich schliesst, und um richtig zu beurteilen, was dieser Verzicht für die Erkenntnistheorie bedeutet.

Gewiss braucht ein Buch wie dieses nicht mit allen erkenntnistheoretischen Finessen der modernen Physik belastet zu werden. Aber eben weil es uns so deutlich vor Augen führt, dass die Entwicklung der letzten Jahrzehnte uns gezwungen hat, die saubere Trennung zwischen allgemein-philosophischen Problemstellungen und exakter Wissenschaft, die der Physik des 19. Jahrhunderts ihre innere Sicherheit gegeben hat, an manchen Stellen wieder aufzugeben, entsteht im Leser das

Bedürfnis nach grösserer Strenge. Wir sind dafür dankbar, dass ein Forscher wie EDDINGTON, der aus eigener Erfahrung die Schwierigkeiten jedes wissenschaftlichen Fortschritts kennt, so kühn einen so weiten Schritt über die Grenzen des Fachwissens hinaus tut; nur würden wir uns ihm um so unbedenklicher anschliessen, je sicherer wir wüssten, dass wir dabei um nichts weniger gewissenhaft vorzugehen brauchen als frühere Generationen, die diesen Schritt nicht zu tun wagten.

C. F. v. Weizsäcker.

Rosendahl, F., Motoren-Benzol, Gewinnung, Reinigung, Verwendung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer. 1936. Neue Folge, Heft 27. 144 S. 27 Abb. im Text. Geh. 10.30 RM.

Die Benzolerzeugung aus Koksofengas erreichte im Jahre 1931 einen Betrag von 217500 t im Werte von 59000000 RM. Da bei der Verkokung der Kohle das entstehende Benzol etwas weniger als 1 Gewichtsproz. der angewandten Kokskohle beträgt, ist die möglichst restlose Gewinnung dieser Menge für die heimische Treibstoffversorgung von grösster Bedeutung. Das vorliegende Buch wendet sich deshalb in erster Linie an die auf dem Gebiet der Benzolgewinnung und Reinigung tätigen Ingenieure und Chemiker, die hier von einem Fachmann einen Überblick über alle heute technisch üblichen Arbeitsmethoden erhalten. Die drei verschiedenen Arten der Benzolgewinnung aus dem Steinkohlengas durch Auswaschen mit Waschölen, durch Adsorption und durch Tiefkühlung sowie die Verfahren zur Reinigung des Rohbenzols stehen im Mittelpunkt der Darstellung, die durch viele Literaturhinweise ergänzt wird. Die Abschnitte über analytische Methoden zur Betriebsüberwachung und zur Prüfung der Fertigprodukte, über den Transport und die Lagerung von Benzol sowie über den Feuerschutz bringen sehr übersichtlich das für den Betriebsleiter wichtige Material in klarer und einfacher Darstellung, zum Teil in Form kurzer Arbeitsvorschriften. Dieser wesentliche Inhalt des Buches wird durch einen Abschnitt über die Verwendung des Motorenbenzols ergänzt, in dem das motorische Verhalten, die Vorgänge im Zylinder, die Antiklopfeigenschaften dieses Treibstoffes usw. kurz behandelt werden.

Neben der ausführlichen Darstellung aller technisch wichtigen Einzelheiten, die dem Betriebsleiter manche wertvolle Anregung geben werden, ist einleitend die geschichtliche Entwicklung des Motorenbenzols geschildert. Anschliessend versucht der Verfasser, einen Überblick über alle Versuche zu geben, die das Ziel hatten, die Benzolausbeute bei der Verarbeitung der Kohle zu erhöhen oder Benzol auf synthetischem Wege zu gewinnen. Diese Literaturzusammenstellung enthält leider manche Angaben, gegen die sachliche Einwände gemacht werden können, abgesehen davon, dass Hinweise auf eine ganze Reihe für das Problem wichtiger insbesondere wissenschaftlicher Arbeiten fehlen. *Peters.*

Hollemann, A. F., Lehrbuch der organischen Chemie. 20., umgearbeitete und vermehrte Auflage von FRIEDRICH RICHTER. Berlin W 10 und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1935. Gross-Oktav. XII, 546 S. 78 Figuren im Text. Geb. 14.—RM.

Zwanzigste Auflagen pflegen Lehrbücher selten zu erleben. Noch seltener wird man finden, dass eine Grundanordnung sich über 38 Jahre hin bewährt. Derjenige, den die 7. Auflage durch das Studium begleitete, wird am neuesten HOLLEMAN

erneut dessen inne, dass die organische Chemie sich entgegen manch verfrühter Todesanzeige in ihren Wesenszügen behauptet hat und so wie je assimilationsfähig geblieben ist. Dem Bearbeiter ist es gelungen, die Ergebnisse der Theorie und auch die technischen Fortschritte, dem bewährten Aufbau des Stoffes so einzugliedern, dass die Geschlossenheit des Ganzen voll gewahrt blieb. Vielleicht verschwindet, dem letzten GATTERMANN-WIELAND folgend, in der 21. Auflage auch die endgültig klassisch gewordene Makro-Elementaranalyse in die historischen Anmerkungen. Um von den Neuerungen einen Begriff zu geben, sei erwähnt, dass im Register beim Stichwort „Dipolmoment“ 7 Seitenzahlen stehen, die Stichworte: Hämin, Hämatinsäure, Hämatoporphyrin, Hämin, Hämochromogen, Hämocyanin, Hämoglobin, Hämolyse und Hämopyrrol im Register beweisen die Sorgfalt, mit der wesentliche Ergebnisse der Naturstoff-Forschung berücksichtigt sind. Etwas knapp sind die metallorganischen Verbindungen behandelt. Bei den Alkali-alkylen hätten wohl die grundlegenden Arbeiten von F. HEIN vor anderen genannt werden dürfen, ebenso gibt der 18 Zeilen im Kleindruck umfassende Absatz über „Aromatische Metallverbindungen“ keinen rechten Begriff von der Wichtigkeit des Gebietes. Auch wenn gegenüber früheren Auflagen der Polymorphismus der Kohlenstoffverbindungen ganz in den Hintergrund getreten ist, so erscheint das angesichts der wichtigen Arbeiten z. B. der englischen Schule sachlich nicht ganz gerechtfertigt.

Einer der Hauptvorzüge des HOLLEMAN, seine Kürze, brauchte darunter nicht zu leiden; beim apparativ-methodischen, dem doch nicht soviel Raum bleibt, wie nötig wäre, liesse sich noch Platz sparen. Alles in allem ist es eine Freude, dem unverändert lebenskräftigen Buch wieder zu begegnen. Es kann nicht nur dem, der Chemie als eines unter anderen Fächern treibt, das volle Mass des Notwendigen vermitteln, sondern auch dem Chemie-Studierenden selbst deshalb viel bieten, weil es in bisher immer noch nicht übertroffener Klarheit die selbständige innere Struktur der organischen Chemie zum Ausdruck bringt. — Preis und Ausstattung sind wie früher vorbildlich. *C. Weygand*, Leipzig.

Liesegang, R. E., Kolloid-Fibel für Mediziner. Dresden: Theodor Steinkopff 1936. 34 S. 1.— RM.

Das kleine Büchlein versucht in leicht verständlicher Weise den Mediziner zur kolloidchemischen Betrachtung hinzuführen. Jeder Mediziner, der das Büchlein liest, wird mancherlei Anregung erhalten. *H. Erbring.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 36. 1200.